

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

16 MAR 2005

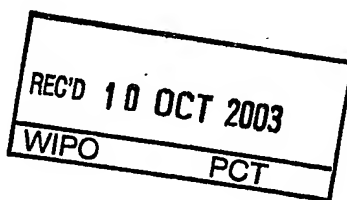
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 9月17日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-270429
[ST. 10/C]: [JP2002-270429]

出 願 人
Applicant(s): チッソ株式会社

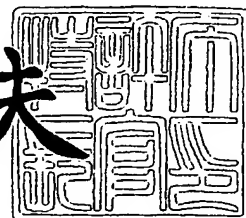


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3072408

【書類名】 特許願

【整理番号】 770063

【提出日】 平成14年 9月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 77/382
C08F283/12

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川 5-1 チッソ株式会社 横
浜研究所内

【氏名】 山廣 幹夫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川 5-1 チッソ株式会社 横
浜研究所内

【氏名】 吉田 一浩

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川 5-1 チッソ株式会社 横
浜研究所内

【氏名】 山本 泰弘

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川 5-1 チッソ株式会社 横
浜研究所内

【氏名】 田中 雅美

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川 5-1 チッソ株式会社 横
浜研究所内

【氏名】 渡辺 健一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川 5-1 チッソ株式会社 横浜研究所内

【氏名】 大竹 伸昌

【特許出願人】

【識別番号】 000002071

【氏名又は名称】 チッソ株式会社

【代表者】 後藤 舜吉

【電話番号】 03-3534-9826

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012276

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

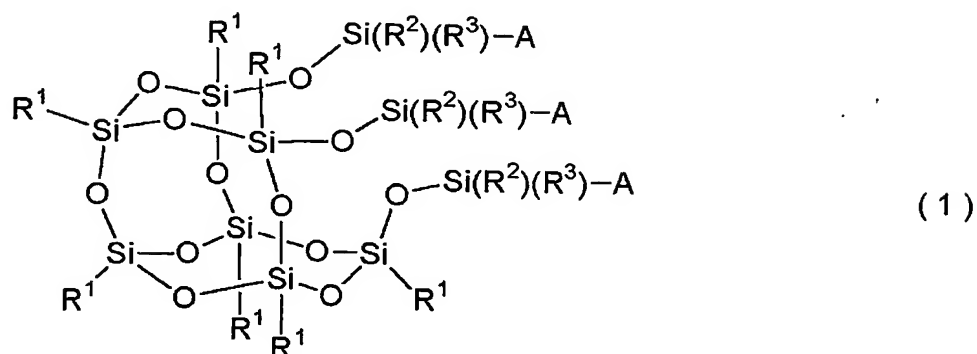
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ケイ素化合物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 式 (1) で示されるケイ素化合物。



式 (1) において、R¹ のそれぞれは水素、炭素数 1 ~ 45 のアルキルの群、置換または非置換のアリールの群および置換または非置換のアリールアルキルの群から独立して選択される基であり、R² および R³ は炭素数 1 ~ 8 のアルキルの群、フェニルおよびシクロヘキシルからそれぞれ独立して選択される基であり、A は単量体に対する重合開始能を有する基である。

但し、炭素数 1 ~ 45 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の -CH₂- は -O-、-CH=CH-、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の -CH₂- は -O- または -CH=CH- で置き換えられてもよい。

【請求項 2】 式 (1) 中の R¹ のそれぞれが、炭素数 1 ~ 30 のアルキルの群および水素から独立して選択される基である、請求項 1 に記載のケイ素化合物。

但し、炭素数 1 ~ 30 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の -CH₂- は -O-、-CH=CH-、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

【請求項 3】 式 (1) 中の R¹ のそれぞれが置換または非置換のフェニルの群およびナフチルから独立して選択される基である、請求項 1 に記載のケイ素化

合物。

但し、置換または非置換のフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲンまたは炭素数 1～10 のアルキルで置き換えられてもよい。そして、この炭素数 1～10 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはフェニレンで置き換えられてもよい。

【請求項 4】式 (1) 中の R^1 のそれぞれが置換または非置換のフェニルアルキルの群から独立して選択される基である、請求項 1 に記載のケイ素化合物。

但し、置換または非置換のフェニルアルキルのフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲンまたは炭素数 1～12 のアルキルで置き換えられてもよい。そして、この炭素数 1～12 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は 1～12 であり、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。

【請求項 5】式 (1) 中の R^1 のそれぞれが炭素数 1～8 のアルキルの群、置換または非置換のフェニルの群、置換または非置換のフェニルアルキルの群及びナフチルから独立して選択される基である、請求項 1 に記載のケイ素化合物。

但し、炭素数 1～8 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数 1～4 のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は 1～8 であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。

【請求項 6】式 (1) 中の R^1 のすべてが炭素数 1～8 のアルキルの群、置

換または非置換のフェニルの群、置換または非置換のフェニルアルキルの群およびナフチルから選択される同一の基である、請求項 1 に記載のケイ素化合物。

但し、炭素数 1～8 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数 1～4 のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は 1～8 であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。

【請求項 7】式 (1) 中の R^1 のすべてが置換または非置換のフェニルの群、置換または非置換のフェニルアルキルの群およびナフチルから選択される同一の基である、請求項 1 に記載のケイ素化合物。

但し、置換または非置換のフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数 1～4 のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は 1～8 であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。

【請求項 8】式 (1) 中の R^1 のすべてがエチル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、シクロペンチルおよびフェニルから選択される同一の基である、請求項 1 に記載のケイ素化合物。

【請求項 9】式 (1) 中の R^1 のすべてがフェニルである、請求項 1 に記載のケイ素化合物。

【請求項 10】請求項 1 に記載の式 (1) 中の A がハロゲン化アルキルフェニル基またはジチオカルバメート基を有する基である、請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載のケイ素化合物。

【請求項 11】請求項 1 に記載の式 (1) において、A がハロゲン化アルキ

ルフェニル基またはジチオカルバメート基を有する基であり、 R^2 および R^3 がメチルである、請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載のケイ素化合物。

【請求項 12】請求項 1 に記載の式 (1) 中の A がハロゲン化アルキルフェニル基である、請求項 10 に記載のケイ素化合物。

【請求項 13】ハロゲン化アルキルフェニル基が式 (2) で示される基である、請求項 12 に記載のケイ素化合物。



式 (2) において、X はハロゲンである； Z^1 は炭素数 1～3 のアルキレンであり、 Z^2 は炭素数 2～10 のアルキレンであり、これらのアルキレンにおいては、任意の $\text{---CH}_2\text{---}$ が ---O--- で置き換えられてもよい； R^6 は炭素数 1～3 のアルキルであり、 a は 0～2 の整数である；そして、ベンゼン環への Z^1 の結合位置は、 Z^2 の結合位置に対してメタ位またはパラ位であり、 R^6 の結合位置は Z^1 および Z^2 のそれぞれの結合位置を除く任意の位置である。

【請求項 14】式 (2) 中の Z^2 が $Z^3\text{---C}_2\text{H}_4\text{---}$ である、請求項 13 に記載のケイ素化合物。

但し、 Z^3 は単結合または炭素数 1～8 のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の $\text{---CH}_2\text{---}$ は ---O--- 、 ---COO--- または ---OCO--- で置き換えられてもよい。

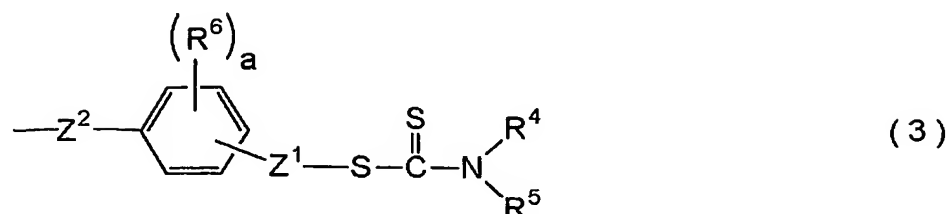
【請求項 15】式 (2) において、 Z^1 が $\text{---CH}_2\text{---}$ であり、 Z^2 が $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{---}$ であり、X が塩素または臭素であり、 a が 0 である、請求項 13 に記載のケイ素化合物。

【請求項 16】請求項 1 に記載の式 (1) 中の R^2 および R^3 がメチルである、請求項 13～15 のいずれか 1 項に記載のケイ素化合物。

【請求項 17】請求項 1 に記載の式 (1) 中の A がジチオカルバメート基を有する基である、請求項 10 に記載のケイ素化合物。

【請求項 18】ジチオカルバメート基を有する基が式 (3) で示される基で

ある、請求項 17 に記載のケイ素化合物。



式 (3) において、 R^4 および R^5 は独立して水素、炭素数 1 ～ 12 のアルキル、炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキルまたは炭素数 6 ～ 10 のアリールである。 R^4 および R^5 は互いに結合して N と共に環を形成してもよい； Z^1 は炭素数 1 ～ 3 のアルキレンであり、 Z^2 は炭素数 2 ～ 10 のアルキレンである。これらのアルキレンにおいては、任意の $\text{---CH}_2\text{---}$ が ---O--- で置き換えられてもよい； R^6 は炭素数 1 ～ 3 のアルキルであり、 a は 0 ～ 2 の整数である；そして、ベンゼン環への Z^1 の結合位置は Z^2 の結合位置に対してメタ位またはパラ位であり、 R^6 の結合位置は Z^1 および Z^2 のそれぞれの結合位置を除く任意の位置である。

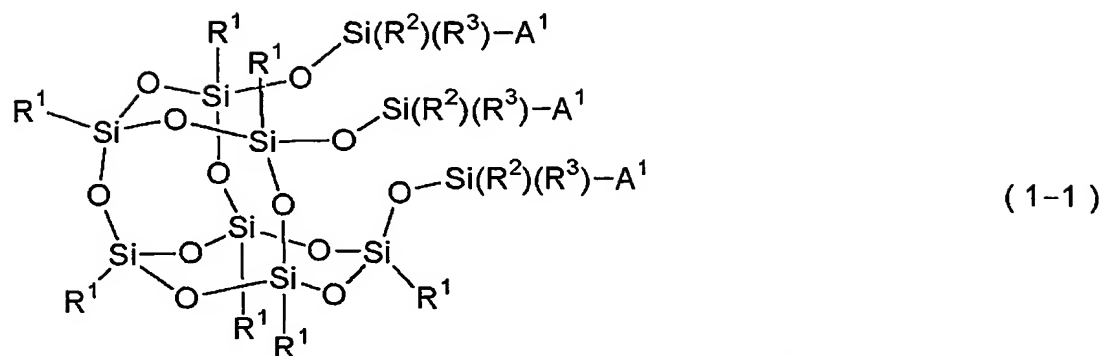
【請求項 19】式 (3) 中の Z^2 が $Z^3\text{---C}_2\text{H}_4$ で示される基である、請求項 18 に記載のケイ素化合物。

但し、 Z^3 は単結合または炭素数 1 ～ 8 のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の $\text{---CH}_2\text{---}$ は ---O--- 、 ---COO--- または ---OCO--- で置き換えられてもよい。

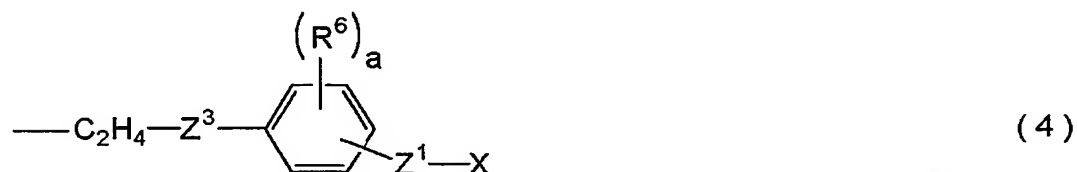
【請求項 20】式 (3) において、 R^4 および R^5 がエチルであり、 Z^1 が $\text{---CH}_2\text{---}$ であり、 Z^2 が $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{---}$ であり、 a が 0 である、請求項 18 に記載のケイ素化合物。

【請求項 21】請求項 1 に記載の式 (1) 中の R^2 および R^3 がメチルである、請求項 18 ～ 20 のいずれか 1 項に記載のケイ素化合物。

【請求項 22】工程 [a] および工程 [b] を実施することを特徴とする、式 (1-1) で示されるケイ素化合物の製造方法。

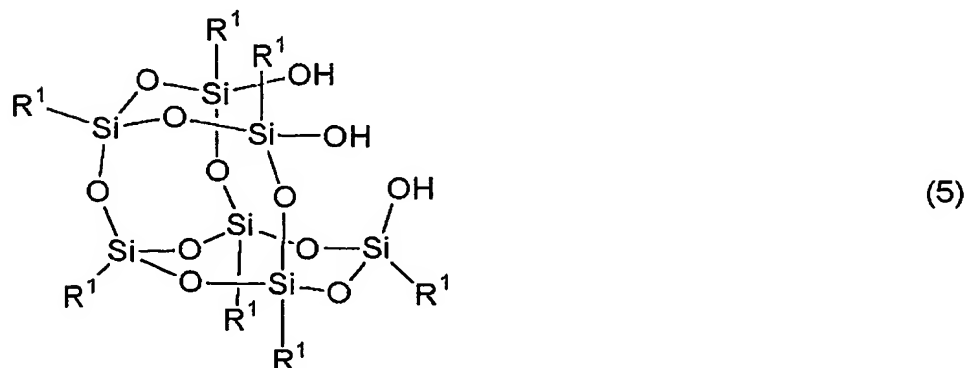


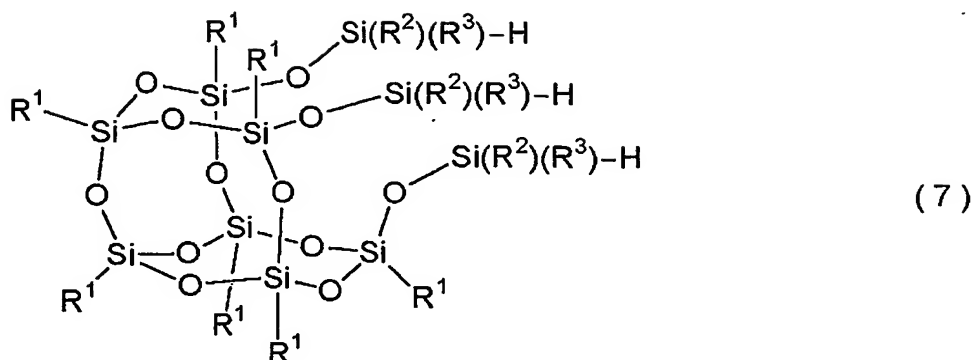
式(1-1)において、 R^1 、 R^2 および R^3 は請求項1に記載の式(1)におけるこれらの記号とそれぞれ同一である；そして A^1 は、式(4)で示される基である。



式(4)において、 X 、 Z^1 、 R^6 および a は請求項13に記載の式(2)におけるこれらの記号とそれぞれ同一である； Z^3 は単結合または炭素数1～8のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-COO-$ または $-OCO-$ で置き換えられてもよい；そして、ベンゼン環への Z^1 の結合位置は Z^3 の結合位置に対してメタ位またはパラ位であり、 R^6 の結合位置は Z^1 および Z^3 のそれぞれの結合位置を除く任意の位置である。

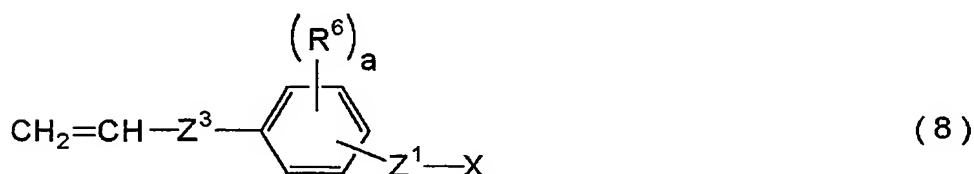
[a] 式(5)で示される化合物に式(6)で示される化合物を反応させることにより、式(7)で示される化合物を得る工程。





式(5)～式(7)における R^1 、 R^2 および R^3 は、式(1-1)におけるこれらの記号とそれぞれ同一である。

[b] 遷移金属触媒の存在下で、式(7)で示される化合物に式(8)で示される化合物を反応させ、式(1-1)で示されるケイ素化合物を得る工程。



式(8)における記号および置換基の結合位置は、式(4)における記号および置換基の結合位置とそれぞれ同一である。

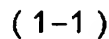
【請求項23】 式(1-1)において、 R^1 が請求項6における R^1 と同様に定義され、 R^2 および R^3 がメチルである、請求項22に記載の製造方法。

【請求項24】 工程[a]に替えて工程[c]を実施し、次いで工程[b]を実施することを特徴とする、請求項22に記載の製造方法。

[c] 式(9)で示される化合物に式(6)で示される化合物を反応させることにより、式(7)で示される化合物を得る工程。

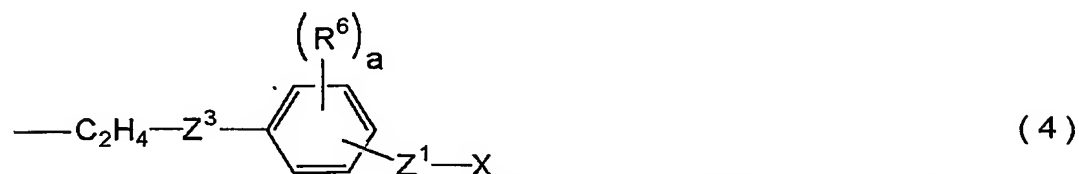


【請求項 26】式(1-1)で示されるケイ素化合物と式(10)で示される化合物とを反応させることを特徴とする、式(1-2)で示されるケイ素化合物の製造方法。

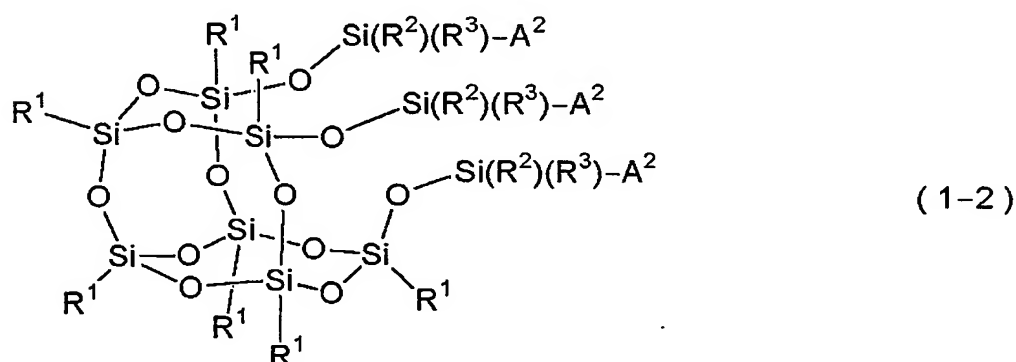


出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 2 4 0 8

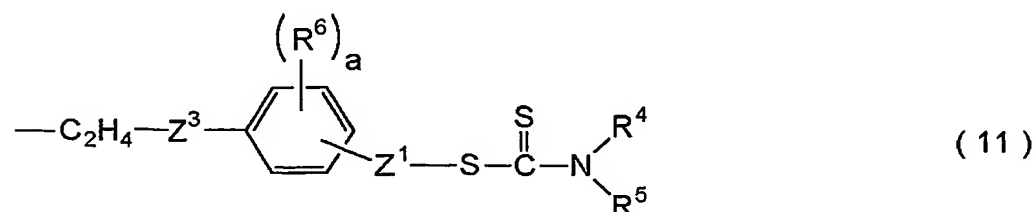
式(10)において、 R^4 および R^5 は請求項18に記載の式(3)におけるこれらの記号とそれぞれ同一であり、 M^1 は周期律表第1族または第2族の金属元素であり、 p は M の原子価と同じ値である。



式(4)において、X、Z¹、R⁶およびaは請求項13に記載の式(2)におけるこれらの記号とそれぞれ同一である；Z³は単結合または炭素数1～8のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の—CH₂—は—O—、—COO—または—OCO—で置き換えられてもよい；そして、ベンゼン環へのZ¹の結合位置はZ³の結合位置に対してメタ位またはパラ位であり、ベンゼン環へのR⁶の結合位置はZ¹およびZ³のそれぞれの結合位置を除く任意の位置である。



式 (1-2) における R^1 、 R^2 および R^3 は、式 (1-1) におけるこれらの記号とそれぞれ同一であり、 A^2 は式 (1-1) で示される基である。

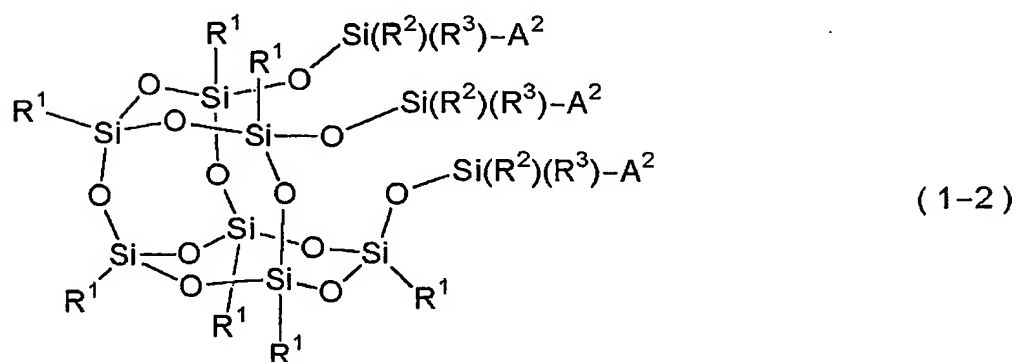
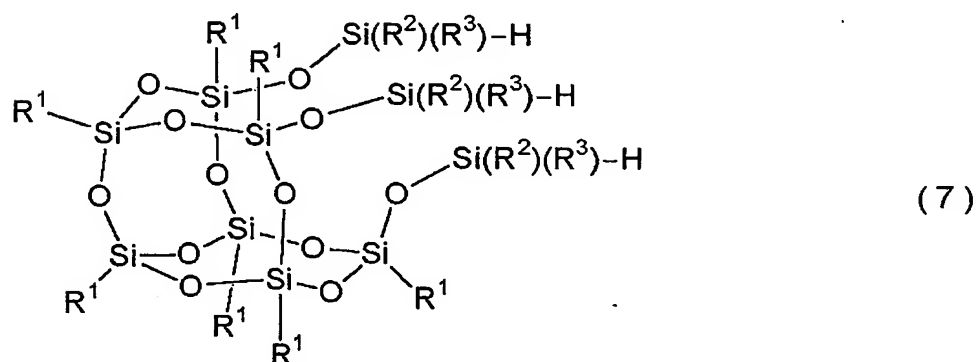


式 (11) において、 R^4 および R^5 は式 (10) におけるこれらの記号とそれ

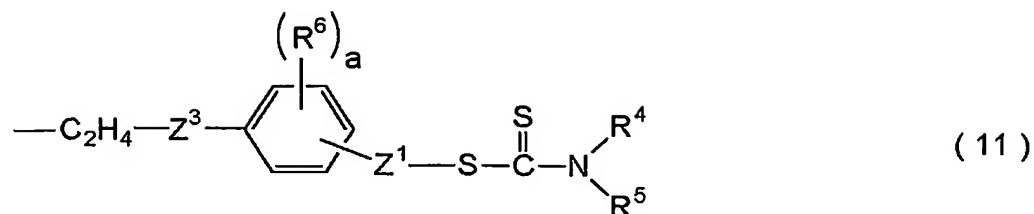
それぞれ同一であり、 Z^1 、 Z^3 、 R^6 および a は式 (4) におけるこれらの記号とそれぞれ同一であり、ベンゼン環への Z^1 および R^6 の結合位置も式 (4) におけるそれぞれの結合位置と同一である。

【請求項 27】式 (1-1) において、 R^1 が請求項 6 における R^1 と同様に定義され、 R^2 および R^3 がメチルである、請求項 26 に記載の製造方法。

【請求項 28】請求項 22 に記載の工程 [a] または請求項 23 に記載の工程 [c] によって式 (7) で示される化合物を得、さらに工程 [d] および工程 [e] を実施することを特徴とする、式 (1-2) で示されるケイ素化合物の製造方法。

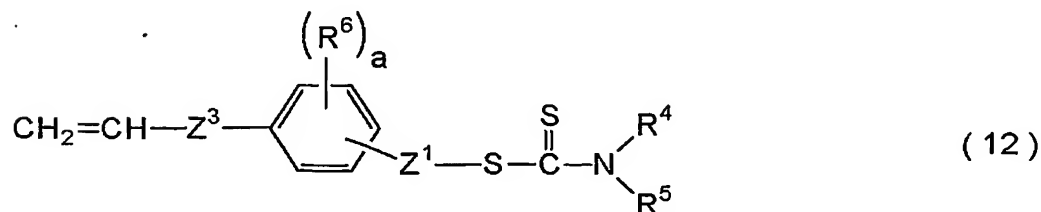
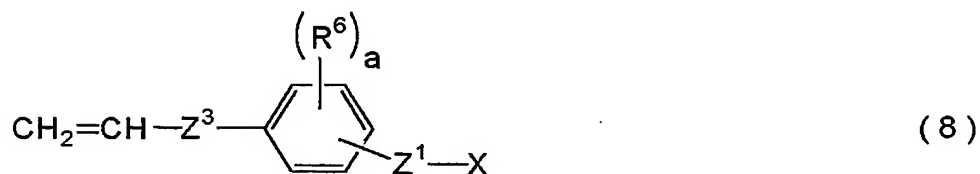


これらの式において、 R^1 、 R^2 および R^3 は請求項 1 に記載の式 (1) におけるこれらの記号とそれぞれ同一であり、 A^2 は式 (11) で示される基である。



式(11)において、Z¹、R⁶、a、R⁴およびR⁵は請求項18に記載の式(3)におけるこれらの記号とそれぞれ同一である；Z³は単結合または炭素数1～8のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の—CH₂—は—O—、—COO—または—OCO—で置き換えられてもよい；そして、ベンゼン環へのZ¹の結合位置はZ³の結合位置に対してメタ位またはパラ位であり、R⁶の結合位置はZ¹およびZ³のそれぞれの結合位置を除く任意の位置である。

[d] 式(8)で示される化合物と式(10)で示される化合物とを反応させて、式(12)で示される化合物を得る工程。



これらの式において、Z¹、Z³、R⁶、a、R⁴およびR⁵は式(11)におけるこれらの記号とそれぞれ同一である；ベンゼン環への置換基の結合位置も式(11)における置換基の結合位置と同一である；そして、Xはハロゲンであり

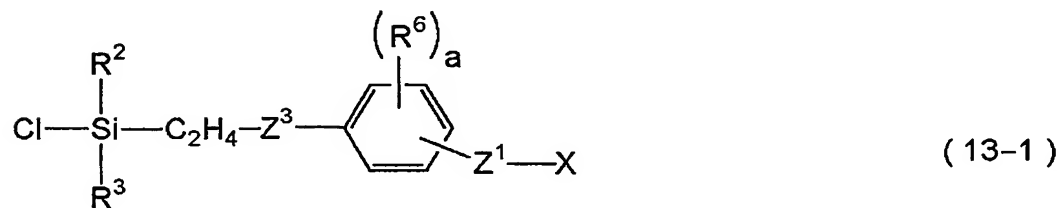
、 M^1 は周期律表第 1 族または第 2 族の金属元素であり、 p は M^1 の原子価と同じ値である。

〔e〕遷移金属触媒の存在下で、式 (7) で示される化合物に式 (12) で示される化合物を反応させ、式 (1-2) で示されるケイ素化合物を得る工程。

【請求項 29】式 (1-2) において、 R^1 が請求項 6 における R^1 と同様に定義され、 R^2 および R^3 がメチルである、請求項 28 に記載の製造方法。

【請求項 30】工程〔f〕および工程〔g〕を実施することを特徴とする、請求項 22 に記載の式 (1-1) で示されるケイ素化合物の製造方法。

〔f〕遷移金属触媒の存在下で、請求項 22 に記載の式 (6) で示される化合物と請求項 22 に記載の式 (8) で示される化合物とを反応させて、式 (13-1) で示される化合物を得る工程。



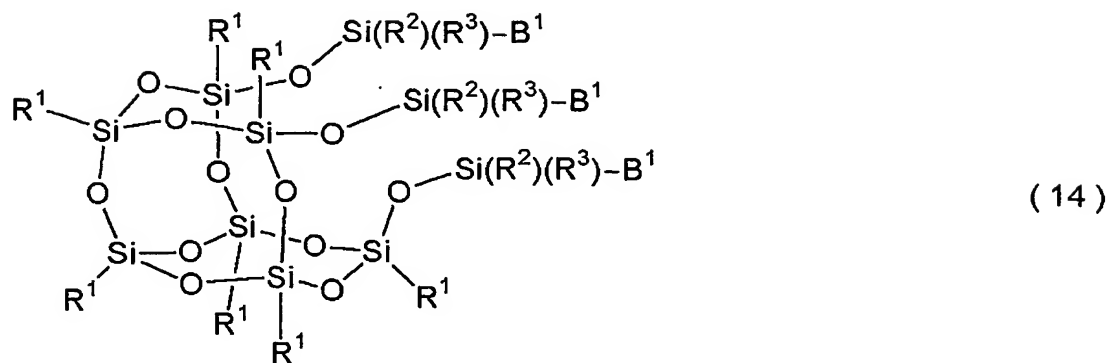
式 (13-1) における記号およびベンゼン環への置換基の結合位置に関する定義は、請求項 22 に記載の通りである。

〔g〕式 (13-1) で示される化合物と、請求項 22 に記載の式 (5) で示される化合物または請求項 24 に記載の式 (9) で示される化合物とを反応させて、式 (1-1) で示されるケイ素化合物を得る工程。

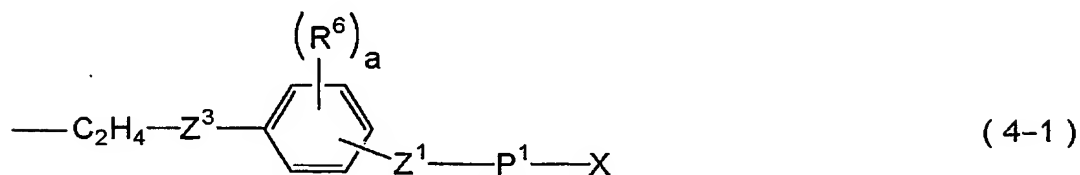
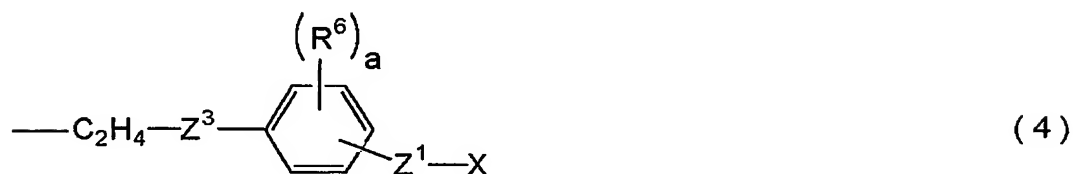
【請求項 31】式 (1-1) において、 R^1 が請求項 6 における R^1 と同様に定義され、 R^2 および R^3 がメチルである、請求項 30 に記載の製造方法。

【請求項 32】請求項 28 に記載の工程〔d〕によって式 (12) で示される化合物を得、さらに工程〔h〕および工程〔i〕を実施することを特徴とする、請求項 28 に記載の式 (1-2) で示されるケイ素化合物の製造方法。

〔h〕遷移金属触媒の存在下で、式 (12) で示される化合物と請求項 22 に記載の式 (6) で示される化合物とを反応させ、式 (13-2) で示される化合物を得る工程。

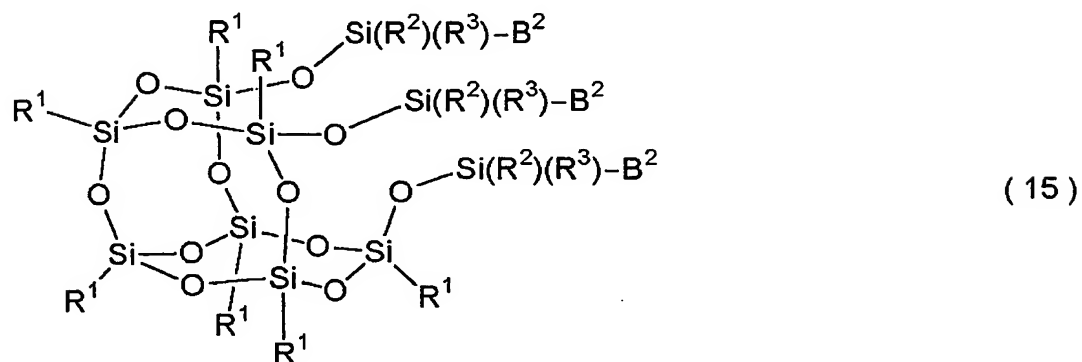
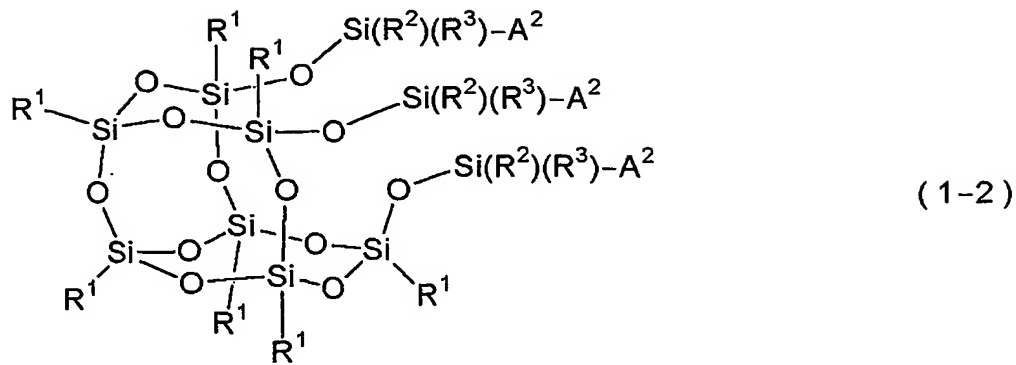


式(1-1)および式(14)において、 R^1 、 R^2 および R^3 は請求項1に記載の式(1)におけるこれらの記号とそれぞれ同一であり、 A^1 は式(4)で示される基であり、 B^1 は式(4-1)で示される基である。

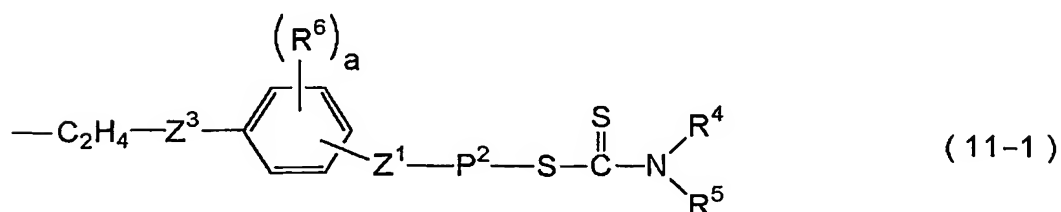
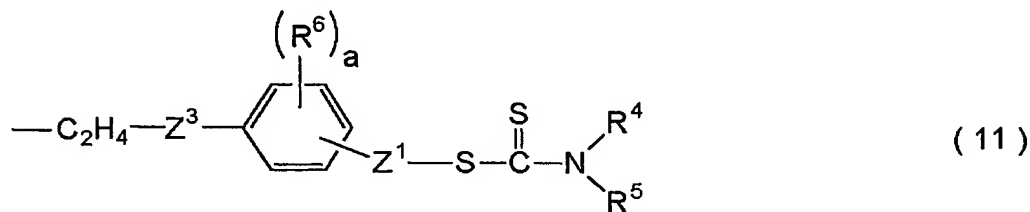


式(4)および式(4-1)において、 X 、 Z^1 、 R^6 および a は請求項13に記載の式(2)におけるこれらの記号とそれぞれ同一である； Z^3 は単結合または炭素数1～8のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-COO-$ または $-OCO-$ で置き換えられてもよい；ベンゼン環への Z^1 の結合位置は Z^3 の結合位置に対してメタ位またはパラ位であり、 R^6 の結合位置は Z^1 および Z^3 のそれぞれの結合位置を除く任意の位置である；そして、 P^1 はビニル系単量体の重合体からなる基である。

【請求項36】式(1-2)で示される化合物を開始剤として用い、ビニル系単量体を光重合して得られる、式(15)で示される重合体。



式(1-2)および式(15)において、 R^1 、 R^2 および R^3 は、請求項1に記載の式(1)におけるこれらの記号とそれぞれ同一であり、 A^2 は式(11)で示される基であり、 B^2 は式(11-1)で示される基である。



式(11)および式(11-1)において、 R^4 、 R^5 、 Z^1 、 R^6 および a は

請求項 18 に記載の式 (3) におけるこれらの記号とそれぞれ同一である; Z^3 は単結合または炭素数 1~8 のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-COO-$ または $-OCO-$ で置き換えられてもよい; ベンゼン環への Z^1 の結合位置は Z^3 の結合位置に対してメタ位またはパラ位であり、 R^6 の結合位置は Z^1 および Z^3 のそれぞれの結合位置を除く任意の位置である; そして、 P^2 はビニル系単量体の重合体からなる基である。

【請求項 37】 ビニル系単量体が (メタ) アクリル酸誘導体およびスチレン誘導体からなる群から選択される少なくとも 1 つである、請求項 34~36 のいずれか 1 項に記載の重合体。

【請求項 38】 ビニル系単量体が (メタ) アクリル酸誘導体の群から選択される少なくとも 1 つである、請求項 34~36 のいずれか 1 項に記載の重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、重合性単量体に対して重合開始能を有することを特徴とする新規なケイ素化合物、およびこれを用いて得られる重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】

【非特許文献 1】 J. Am. Chem. Soc., 122 (2000), 6979-

【非特許文献 2】 Chemistry of Materials, 8 (1996), 1592-

【非特許文献 3】 Macromolecules, 29 (1996), 2327-

高分子化合物が汎用的な構造形成材料としてのみならず、高度な機能や性能を有する高付加価値型材料として様々な分野で利用されるようになり、高分子材料を精密な設計のもとに製造することの重要性が増している。シルセスキオキサンを無機成分として含む有機-無機複合材料にあっても、新しい機能性高分子材料を創成することは極めて重要である。このような材料は、構造の明確な高分子化合物を合成し、その分子的な性質と分子集合体としての性質をそれぞれ精密に解析することによって両者の相関を明らかにし、これを設計指針とすることによって得られる。

【0003】

ジメチルシロキシ基を有するかご型のシルセスキオキサン誘導体は、シリカやゼオライトに似た構造を有することから、有機／無機ハイブリッド材料の前駆体、低誘電材料、光学結晶、液晶材料など、次世代の無機材料としての利用が期待されている。そして、置換基を有するジメチルシロキシ基含有かご型シルセスキオキサンとしては、水素の他、水酸基（非特許文献1）、エポキシ（非特許文献2）、メタクリロイルオキシ（非特許文献3）等の官能基を有するものが報告されている。これらの官能基を利用して、有機重合体とシルセスキオキサンとの、いわゆる有機－無機複合材料が調製されている。メタクリロイルオキシを有するかご型シルセスキオキサンを、単独でまたは他のアクリル系単量体の共存下でラジカル重合させることにより、有機－無機複合材料を得ることができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

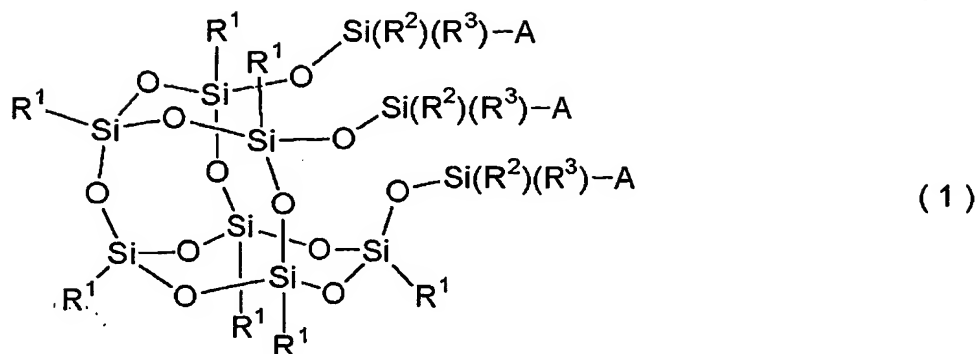
しかしながら、従来の有機－無機複合材料は、かならずしも構造制御された重合体を有機成分として含んでいない。そして、多くはシルセスキオキサンと有機重合体との機械的なブレンド等により得られているので、複合体の分子集合体としての構造を制御することは極めて困難であった。本発明の目的は、重合性単量体に対して重合開始能を有することを特徴とする新規なケイ素化合物、およびこれを用いて得られる重合体を提供することによって、従来の有機－無機複合材料に関する上記の問題点を解決することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

上記の課題は、下記の構成からなる本発明によって解決される。

[1] 式(1)で示されるケイ素化合物。



式 (1) において、 R^1 のそれぞれは水素、炭素数 1～45 のアルキルの群、置換または非置換のアリールの群および置換または非置換のアリールアルキルの群から独立して選択される基であり、 R^2 および R^3 は炭素数 1～8 のアルキルの群、フェニルおよびシクロヘキシルからそれぞれ独立して選択される基であり、 A は単量体に対する重合開始能を有する基である。

但し、炭素数 1～45 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。

[2] 式 (1) 中の R^1 のそれぞれが、炭素数 1～30 のアルキルの群および水素から独立して選択される基である、[1] 項に記載のケイ素化合物。

但し、炭素数 1～30 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

[3] 式 (1) 中の R^1 のそれぞれが置換または非置換のフェニルの群およびナフチルから独立して選択される基である、[1] 項に記載のケイ素化合物。

但し、置換または非置換のフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲンまたは炭素数 1～10 のアルキルで置き換えられてもよい。そして、この炭素数 1～10 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはフェニレンで置き換えられてもよい。

[4] 式 (1) 中の R^1 のそれぞれが置換または非置換のフェニルアルキル

の群から独立して選択される基である、[1] 項に記載のケイ素化合物。

但し、置換または非置換のフェニルアルキルのフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲンまたは炭素数 1 ~ 12 のアルキルで置き換えられてもよい。そして、この炭素数 1 ~ 12 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は 1 ~ 12 であり、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。

[5] 式 (1) 中の R^1 のそれぞれが炭素数 1 ~ 8 のアルキルの群、置換または非置換のフェニルの群、置換または非置換のフェニルアルキルの群およびナフチルから独立して選択される基である、[1] 項に記載のケイ素化合物。

但し、炭素数 1 ~ 8 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数 1 ~ 4 のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は 1 ~ 8 であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。

[6] 式 (1) 中の R^1 のすべてが炭素数 1 ~ 8 のアルキルの群、置換または非置換のフェニルの群、置換または非置換のフェニルアルキルの群およびナフチルから選択される同一の基である、[1] 項に記載のケイ素化合物。

但し、炭素数 1 ~ 8 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのフェニルにおいて、ベン

ゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数 1～4 のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は 1～8 であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。

[7] 式 (1) 中の R^1 のすべてが置換または非置換のフェニルの群、置換または非置換のフェニルアルキルの群およびナフチルから選択される同一の基である、[1] 項に記載のケイ素化合物。

但し、置換または非置換のフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのフェニルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数 1～4 のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は 1～8 であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。

[8] 式 (1) 中の R^1 のすべてがエチル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、シクロペンチルおよびフェニルから選択される同一の基である、[1] 項に記載のケイ素化合物。

[9] 式 (1) 中の R^1 のすべてがフェニルである、[1] 項に記載のケイ素化合物。

[10] [1] 項に記載の式 (1) 中の A がハロゲン化アルキルフェニル基またはジチオカルバメート基を有する基である、[1] ～ [9] のいずれか 1 項に記載のケイ素化合物。

[11] [1] 項に記載の式 (1) において、A がハロゲン化アルキルフェニル基またはジチオカルバメート基を有する基であり、 R^2 および R^3 がメチルである、[1] ～ [9] のいずれか 1 項に記載のケイ素化合物。

[12] [1] 項に記載の式 (1) 中の A がハロゲン化アルキルフェニル基である、[10] 項に記載のケイ素化合物。

[13] ハロゲン化アルキルフェニル基が式 (2) で示される基である、[12] 項に記載のケイ素化合物。



式(2)において、Xはハロゲンである；Z¹は炭素数1～3のアルキレンであり、Z²は炭素数2～10のアルキレンであり、これらのアルキレンにおいては、任意の—CH₂—が—O—で置き換えられてもよい；R⁶は炭素数1～3のアルキルであり、aは0～2の整数である；そして、ベンゼン環へのZ¹の結合位置は、Z²の結合位置に対してメタ位またはパラ位であり、R⁶の結合位置はZ¹およびZ²のそれぞれの結合位置を除く任意の位置である。

[14] 式(2)中のZ²がZ³—C₂H₄—である、[13]項に記載のケイ素化合物。

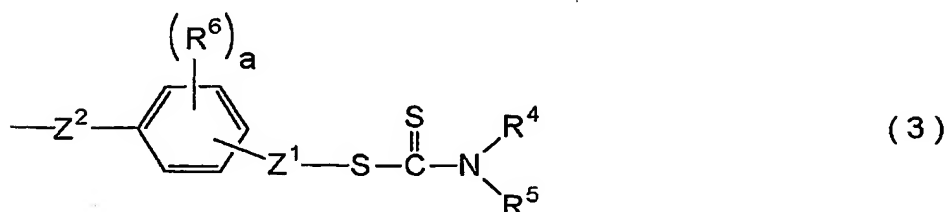
但し、Z³は単結合または炭素数1～8のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の—CH₂—は—O—、—COO—または—OCO—で置き換えられてもよい。

[15] 式(2)において、Z¹が—CH₂—であり、Z²が—CH₂CH₂—であり、Xが塩素または臭素であり、aが0である、[13]項に記載のケイ素化合物。

[16] [1]項に記載の式(1)中のR²およびR³がメチルである、[13]～[15]のいずれか1項に記載のケイ素化合物。

[17] [1]項に記載の式(1)中のAがジチオカルバメート基を有する基である、[10]項に記載のケイ素化合物。

[18] ジチオカルバメート基を有する基が式(3)で示される基である、[17]項に記載のケイ素化合物。



式(3)において、R⁴およびR⁵は独立して水素、炭素数1～12のアルキル

、炭素数 5～10 のシクロアルキルまたは炭素数 6～10 のアリールである。R⁴ および R⁵ は互いに結合して N と共に環を形成してもよい；Z¹ は炭素数 1～3 のアルキレンであり、Z² は炭素数 2～10 のアルキレンである。これらのアルキレンにおいては、任意の -CH₂- が -O- で置き換えられてもよい；R⁶ は炭素数 1～3 のアルキルであり、a は 0～2 の整数である；そして、ベンゼン環への Z¹ の結合位置は Z² の結合位置に対してメタ位またはパラ位であり、R⁶ の結合位置は Z¹ および Z² のそれぞれの結合位置を除く任意の位置である。

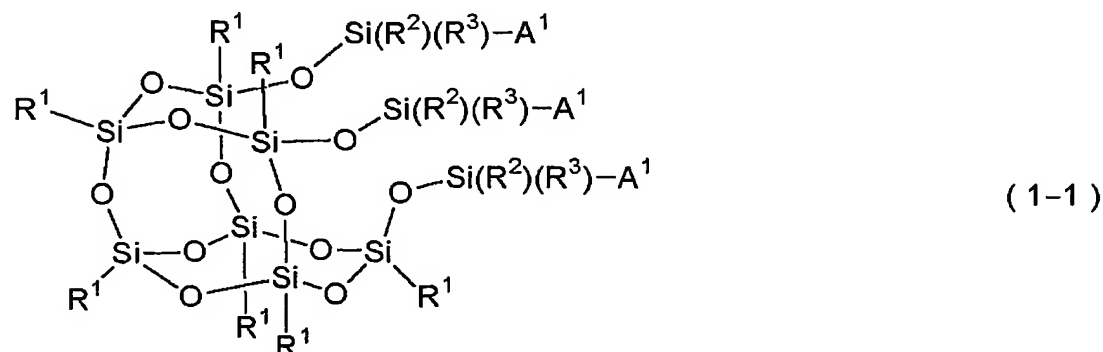
[19] 式 (3) 中の Z² が Z³-C₂H₄ で示される基である、[18] 項に記載のケイ素化合物。

但し、Z³ は単結合または炭素数 1～8 のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の -CH₂- は -O-、-COO- または -OCO- で置き換えられてもよい。

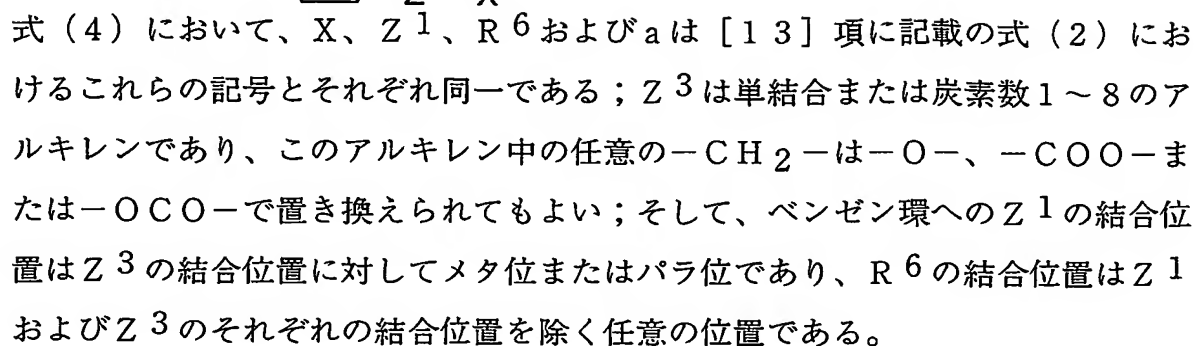
[20] 式 (3) において、R⁴ および R⁵ がエチルであり、Z¹ が -CH₂- であり、Z² が -CH₂CH₂- であり、a が 0 である、[18] 項に記載のケイ素化合物。

[21] [1] 項に記載の式 (1) 中の R² および R³ がメチルである、[18] ～ [20] のいずれか 1 項に記載のケイ素化合物。

[22] 工程 [a] および工程 [b] を実施することを特徴とする、式 (1-1) で示されるケイ素化合物の製造方法。

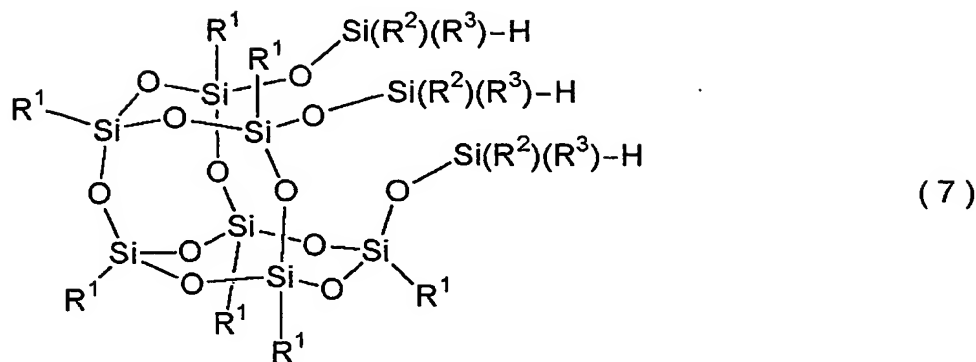


式 (1-1) において、R¹、R² および R³ は [1] 項に記載の式 (1) におけるこれらの記号とそれぞれ同一である；そして A¹ は、式 (4) で示される基である。



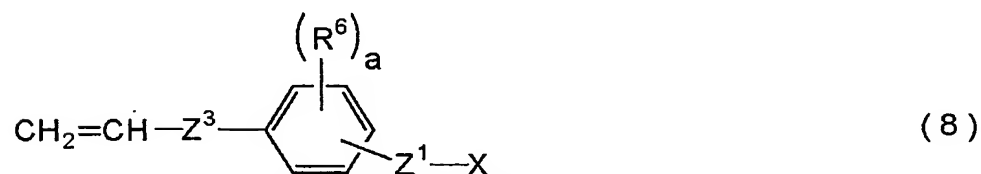
[a] 式(5)で示される化合物に式(6)で示される化合物を反応させることにより、式(7)で示される化合物を得る工程。





式(5)～式(7)における R^1 、 R^2 および R^3 は、式(1-1)におけるこれらの記号とそれぞれ同一である。

[b] 遷移金属触媒の存在下で、式(7)で示される化合物に式(8)で示される化合物を反応させ、式(1-1)で示されるケイ素化合物を得る工程。

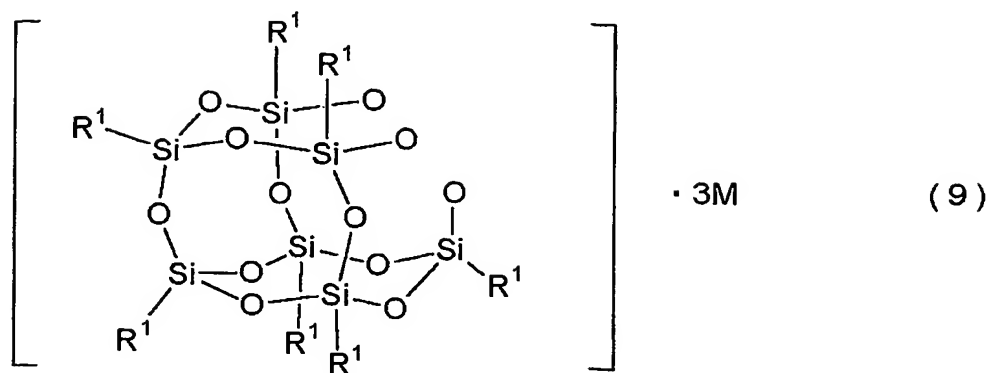


式(8)における記号および置換基の結合位置は、式(4)における記号および置換基の結合位置とそれぞれ同一である。

[23] 式(1-1)において、 R^1 が[6]項における R^1 と同様に定義され、 R^2 および R^3 がメチルである、[22]項に記載の製造方法。

[24] 工程[a]に替えて工程[c]を実施し、次いで工程[b]を実施することを特徴とする、[22]項に記載の製造方法。

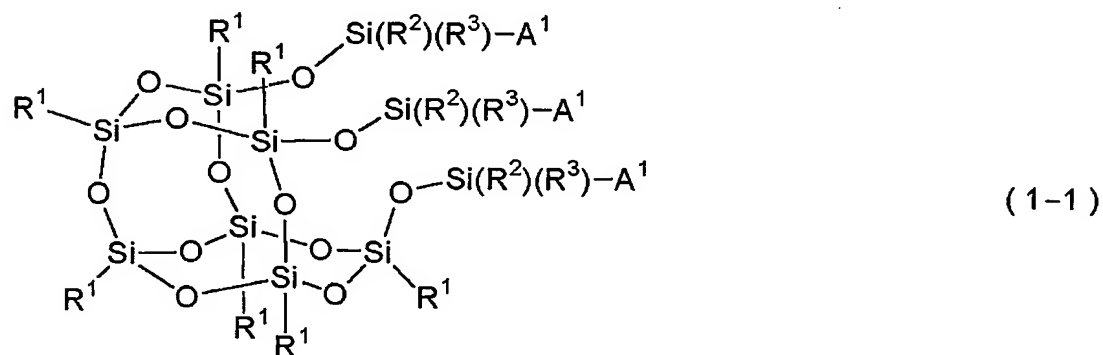
[c] 式(9)で示される化合物に式(6)で示される化合物を反応させることにより、式(7)で示される化合物を得る工程。



式(9)において、 R^1 は式(1-1)における R^1 と同一であり、 M は1価のアルカリ金属原子である。

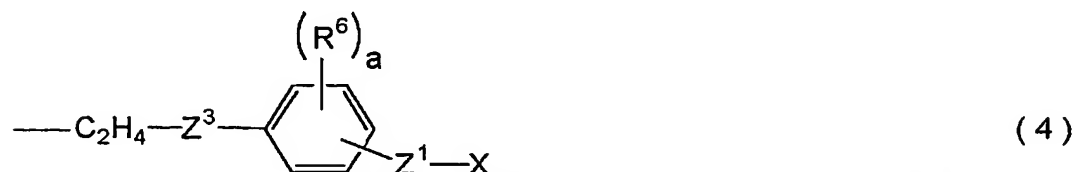
〔25〕〔22〕項に記載の式(1-1)において、 R^1 が〔6〕項における R^1 と同様に定義され、 R^2 および R^3 がメチルである、〔24〕項に記載の製造方法。

〔26〕式（1-1）で示されるケイ素化合物と式（10）で示される化合物とを反応させることを特徴とする、式（1-2）で示されるケイ素化合物の製造方法。

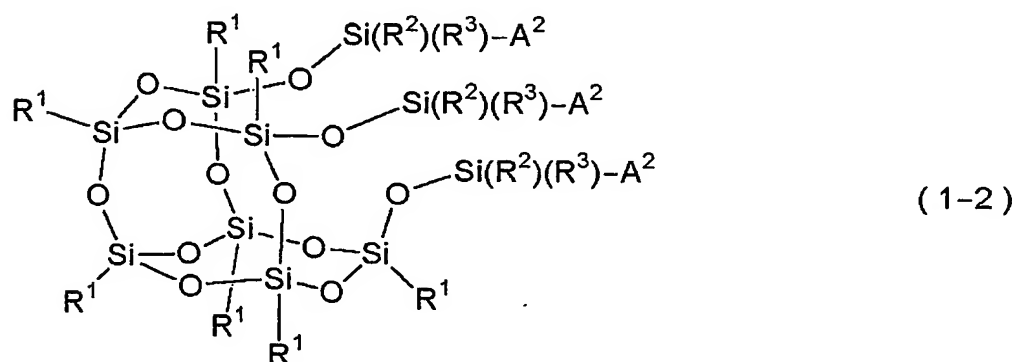


式(1-1)において、 R^1 、 R^2 および R^3 は[1]項に記載の式(1)におけるこれらの記号とそれぞれ同一であり、 A^1 は式(4)で示される基である。

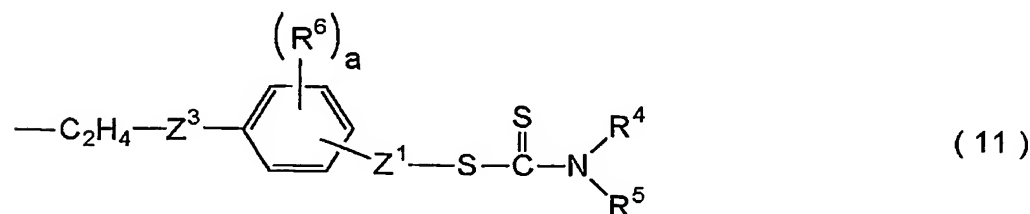
式(10)において、 R^4 および R^5 は[18]項に記載の式(3)におけるこれらの記号とそれぞれ同一であり、 M^1 は周期律表第1族または第2族の金属元素であり、 p は M の原子価と同じ値である。



式(4)において、 X 、 Z^1 、 R^6 および a は[13]項に記載の式(2)におけるこれらの記号とそれぞれ同一である； Z^3 は単結合または炭素数1～8のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の $\text{---CH}_2\text{---}$ は ---O--- 、 ---COO--- または ---OCO--- で置き換えられてもよい；そして、ベンゼン環への Z^1 の結合位置は Z^3 の結合位置に対してメタ位またはパラ位であり、ベンゼン環への R^6 の結合位置は Z^1 および Z^3 のそれぞれの結合位置を除く任意の位置である。



式(1-2)における R^1 、 R^2 および R^3 は、式(1-1)におけるこれらの記号とそれぞれ同一であり、 A^2 は式(11)で示される基である。

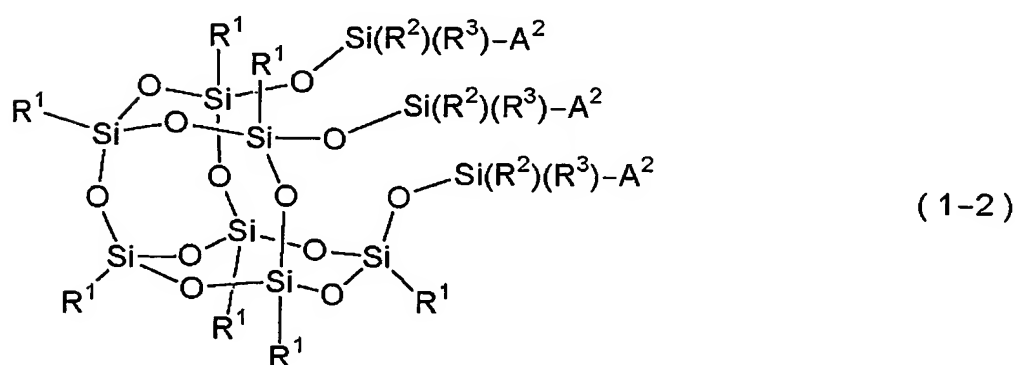
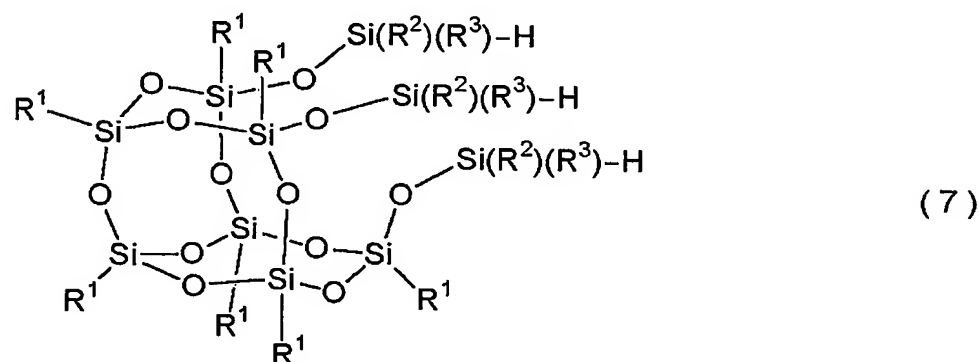


式(11)において、 R^4 および R^5 は式(10)におけるこれらの記号とそれ

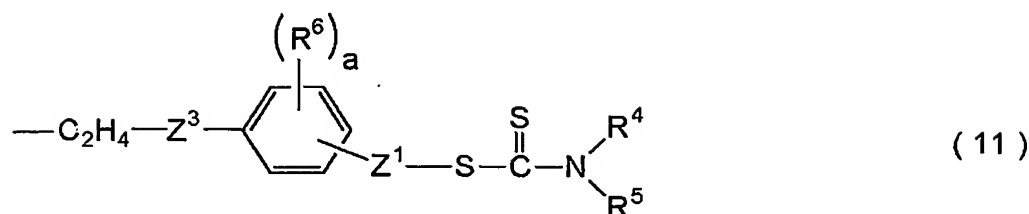
ぞれ同一であり、 Z^1 、 Z^3 、 R^6 および a は式 (4) におけるこれらの記号とそれぞれ同一であり、ベンゼン環への Z^1 および R^6 の結合位置も式 (4) におけるそれぞれの結合位置と同一である。

[27] 式 (1-1) において、 R^1 が [6] 項における R^1 と同様に定義され、 R^2 および R^3 がメチルである、[26] 項に記載の製造方法。

[28] [22] 項に記載の工程 [a] 又は [23] 項に記載の工程 [c] によって式 (7) で示される化合物を得、さらに工程 [d] 及び工程 [e] を実施することを特徴とする、式 (1-2) で示されるケイ素化合物の製造方法。

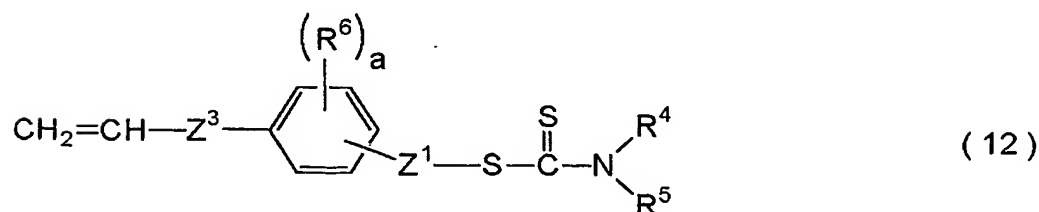
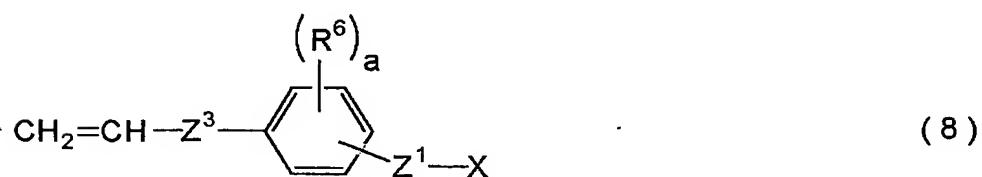


これらの式において、 R^1 、 R^2 および R^3 は [1] 項に記載の式 (1) におけるこれらの記号とそれぞれ同一であり、 A^2 は式 (11) で示される基である。



式(11)において、Z¹、R⁶、a、R⁴およびR⁵は[18]項に記載の式(3)におけるこれらの記号とそれぞれ同一である；Z³は単結合または炭素数1～8のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の—CH₂—は—O—、—COO—または—OCO—で置き換えられてもよい；そして、ベンゼン環へのZ¹の結合位置はZ³の結合位置に対してメタ位またはパラ位であり、R⁶の結合位置はZ¹およびZ³のそれぞれの結合位置を除く任意の位置である。

[d] 式(8)で示される化合物と式(10)で示される化合物とを反応させて、式(12)で示される化合物を得る工程。



これらの式において、Z¹、Z³、R⁶、a、R⁴およびR⁵は式(11)におけるこれらの記号とそれぞれ同一である；ベンゼン環への置換基の結合位置も式(11)における置換基の結合位置と同一である；そして、Xはハロゲンであり

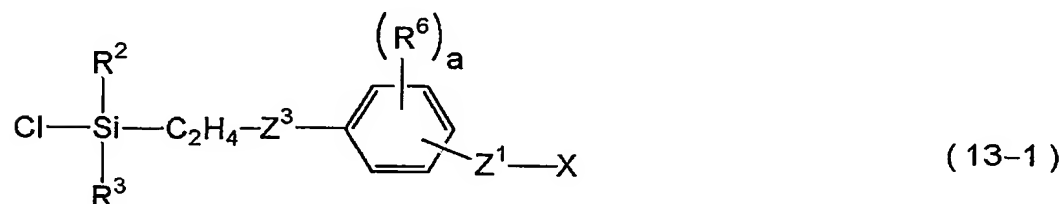
、 M^1 は周期律表第 1 族または第 2 族の金属元素であり、 p は M^1 の原子価と同じ値である。

[e] 遷移金属触媒の存在下で、式 (7) で示される化合物に式 (12) で示される化合物を反応させ、式 (1-2) で示されるケイ素化合物を得る工程。

[29] 式 (1-2) において、 R^1 が [6] 項における R^1 と同様に定義され、 R^2 および R^3 がメチルである、[28] 項に記載の製造方法。

[30] 工程 [f] および工程 [g] を実施することを特徴とする、[22] 項に記載の式 (1-1) で示されるケイ素化合物の製造方法。

[f] 遷移金属触媒の存在下で、[22] 項に記載の式 (6) で示される化合物と [22] 項に記載の式 (8) で示される化合物とを反応させて、式 (13-1) で示される化合物を得る工程。



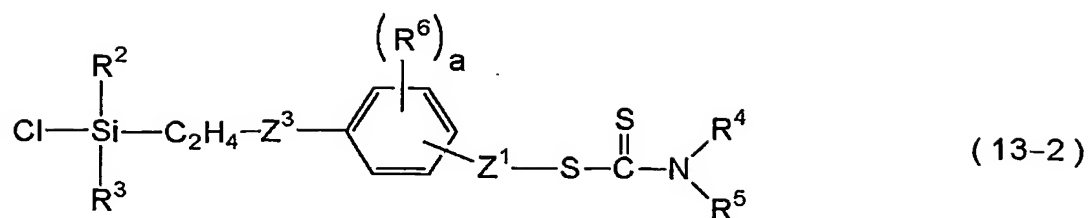
式 (13-1) における記号およびベンゼン環への置換基の結合位置に関する定義は、[22] 項に記載の通りである。

[g] 式 (13-1) で示される化合物と、[22] 項に記載の式 (5) で示される化合物または [24] 項に記載の式 (9) で示される化合物とを反応させて、式 (1-1) で示されるケイ素化合物を得る工程。

[31] 式 (1-1) において、 R^1 が [6] 項における R^1 と同様に定義され、 R^2 および R^3 がメチルである、[30] 項に記載の製造方法。

[32] [28] 項に記載の工程 [d] によって式 (12) で示される化合物を得、さらに工程 [h] および工程 [i] を実施することを特徴とする、[28] 項に記載の式 (1-2) で示されるケイ素化合物の製造方法。

[h] 遷移金属触媒の存在下で、式 (12) で示される化合物と [22] 項に記載の式 (6) で示される化合物とを反応させ、式 (13-2) で示される化合物を得る工程。



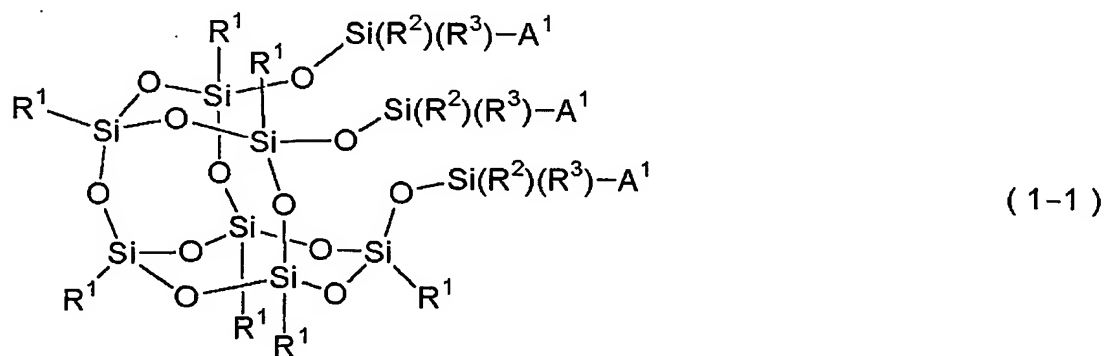
式(13-2)における記号およびベンゼン環への置換基の結合位置に関する定義は、[28]項に記載の通りである。

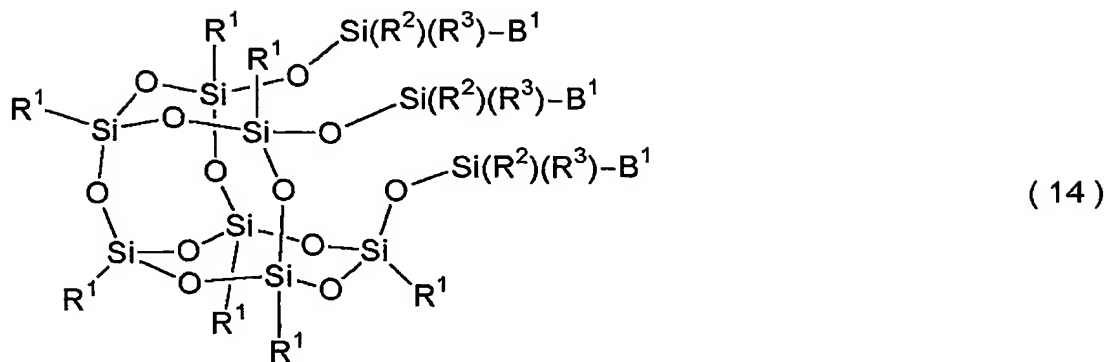
〔i〕式（13-2）で示される化合物と、〔22〕項に記載の式（5）で示される化合物または〔24〕項に記載の式（9）で示される化合物とを反応させて、式（1-2）で示されるケイ素化合物を得る工程。

[33] 式(1-2)において、 R^1 が[6]項における R^1 と同様に定義され、 R^2 および R^3 がメチルである、[32]項に記載の製造方法。

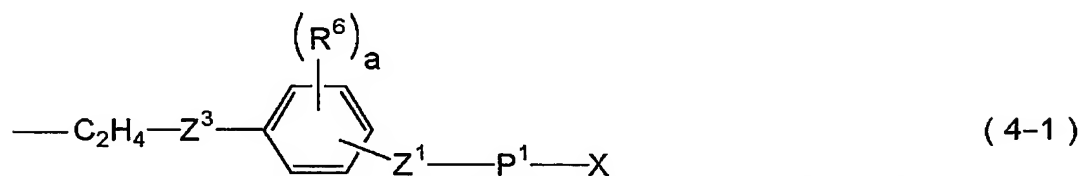
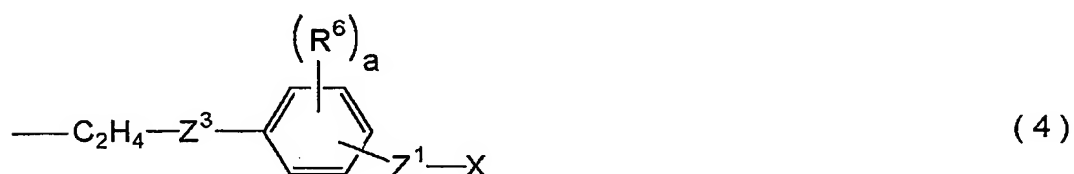
[34] [1] 項に記載の式(1)で示されるケイ素化合物を開始剤とし、ビニル系単量体を重合することによって得られる重合体。

〔35〕式(1-1)で示される化合物を開始剤として用い、遷移金属錯体を触媒として用いてビニル系単量体を重合して得られる、式(14)で示される重合体。



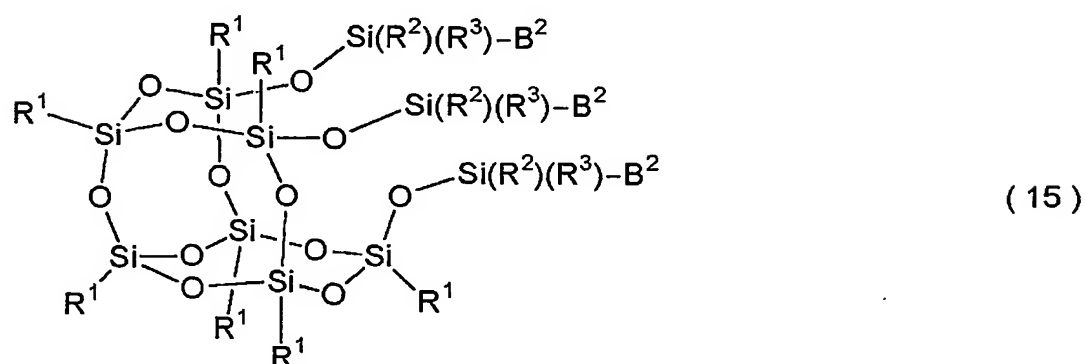
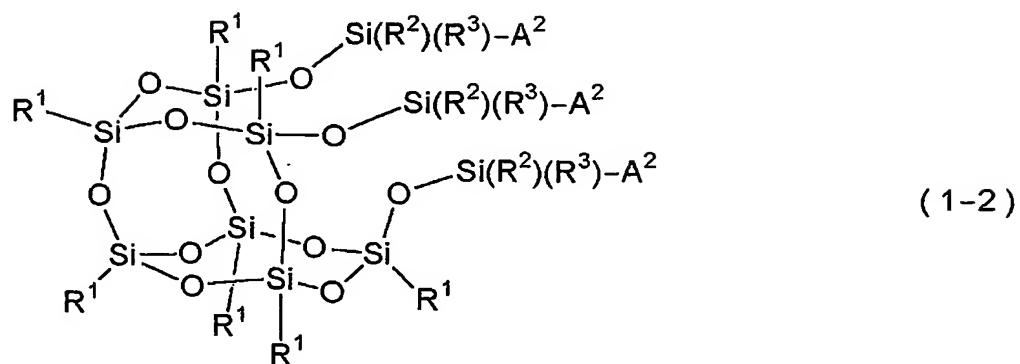


式(1-1)および式(14)において、 R^1 、 R^2 および R^3 は[1]項に記載の式(1)におけるこれらの記号とそれぞれ同一であり、 A^1 は式(4)で示される基であり、 B^1 は式(4-1)で示される基である。

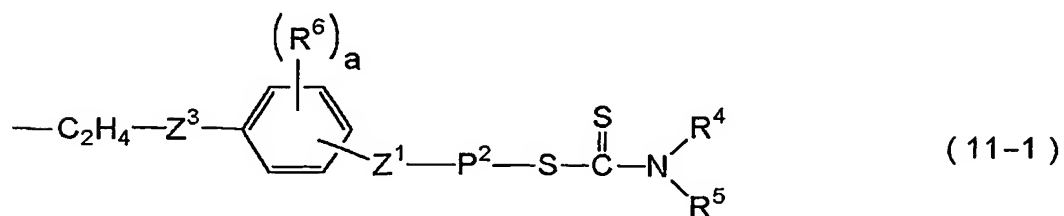
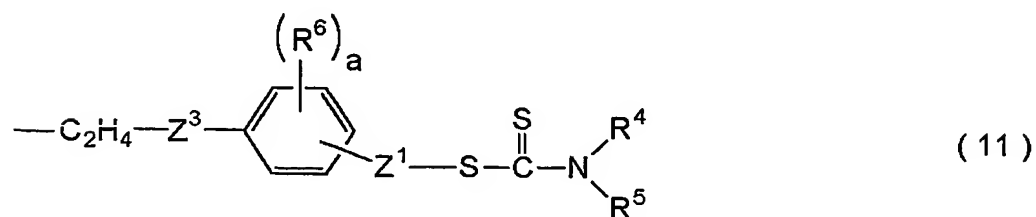


式(4)および式(4-1)において、 X 、 Z^1 、 R^6 および a は[13]項に記載の式(2)におけるこれらの記号とそれぞれ同一である； Z^3 は単結合または炭素数1～8のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-COO-$ または $-OCO-$ で置き換えられてもよい；ベンゼン環への Z^1 の結合位置は Z^3 の結合位置に対してメタ位またはパラ位であり、 R^6 の結合位置は Z^1 および Z^3 のそれぞれの結合位置を除く任意の位置である；そして、 P^1 はビニル系単量体の重合体からなる基である。

[36] 式(1-2)で示される化合物を開始剤として用い、ビニル系単量体を光重合して得られる、式(15)で示される重合体。



式(1-2)および式(15)において、 R^1 、 R^2 および R^3 は、[1]項に記載の式(1)におけるこれらの記号とそれぞれ同一であり、 A^2 は式(11)で示される基であり、 B^2 は式(11-1)で示される基である。



式(11)および式(11-1)において、 R^4 、 R^5 、 Z^1 、 R^6 および a は

[18] 項に記載の式(3)におけるこれらの記号とそれぞれ同一である; Z^3 は単結合または炭素数1~8のアルキレンであり、このアルキレン中の任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-COO-$ または $-OCO-$ で置き換えられてもよい; ベンゼン環への Z^1 の結合位置は Z^3 の結合位置に対してメタ位またはパラ位であり、 R^6 の結合位置は Z^1 および Z^3 のそれぞれの結合位置を除く任意の位置である; そして、 P^2 はビニル系単量体の重合体からなる基である。

[37] ビニル系単量体が(メタ)アクリル酸誘導体およびスチレン誘導体からなる群から選択される少なくとも1つである、[34]~[36]のいずれか1項に記載の重合体。

[38] ビニル系単量体が(メタ)アクリル酸誘導体の群から選択される少なくとも1つである、[34]~[36]のいずれか1項に記載の重合体。

【0006】

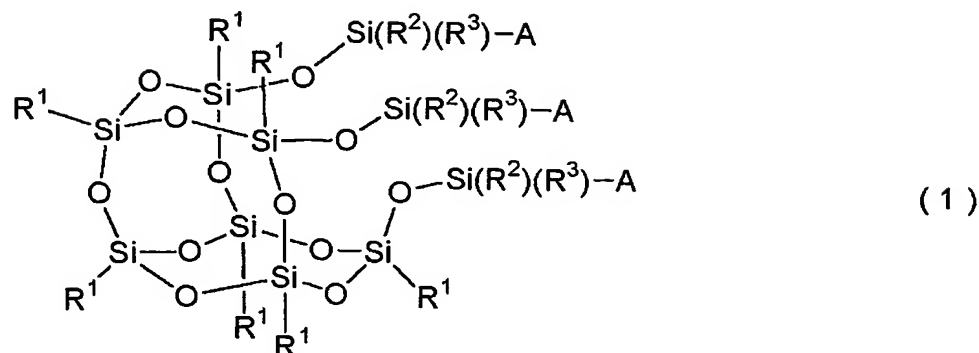
【発明の実施の形態】

本発明で用いる用語は、次のように定義される。アルキルおよびアルキレンは、いずれの場合も直鎖の基であってもよく、分岐された基であってもよい。このことは、これらの基において任意の水素がハロゲンや環式の基などと置き換えられた場合も、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、シクロアルケニレン、フェニレンなどで置き換えられた場合も同様である。本発明で用いる「任意の」は、位置のみならず個数も任意であることを示す。そして、個数が複数であるときには、それぞれ異なる基で置き換えられてもよい。例えば、アルキルにおいて2個の $-CH_2-$ が $-O-$ と $-CH=CH-$ で置き換えられる場合には、アルコキシアルケニルまたはアルケニルオキシアルキルを示すことになる。この場合の、アルコキシ、アルケニレン、アルケニルおよびアルキレンのいずれの基も、直鎖の基であってもよく、分岐された基であってもよい。但し、本発明において、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられると記述するときには、連続する複数の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられることはない。

【0007】

本発明のケイ素化合物は式(1)で示される。以下の説明では、式(1)で示される化合物を化合物(1)と表記することがある。他の式で表される化合物に

についても同様である。



式(1)において、 R^1 のそれぞれは水素、炭素数1～45のアルキルの群、置換または非置換のアリールの群および置換または非置換のアリールアルキルの群から独立して選択される基である。すべての R^1 が同一の基であることが好ましいが、7個の R^1 が異なる2つ以上の基で構成されていてもよい。7個の R^1 が異なる基で構成される場合の例は、2つ以上のアルキルで構成される場合、2つ以上のアリールで構成される場合、2つ以上のアラルキルで構成される場合、水素と少なくとも1つのアリールとで構成される場合、少なくとも1つのアルキルと少なくとも1つのアリールとで構成される場合、少なくとも1つのアルキルと少なくとも1つのアラルキルとで構成される場合、少なくとも1つのアリールと少なくとも1つのアラルキルとで構成される場合などである。これらの例以外の組み合わせでもよい。7個の R^1 が異なる2つ以上の基で構成されている化合物(1)は、これを製造する際に2つ以上の原料を用いることにより得ることができる。この原料については後に述べる。

【0008】

R^1 がアルキルであるとき、その炭素数は1～45である。好ましい炭素数は1～30である。より好ましい炭素数は1～8である。そして、その任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。アルキルの好ましい例は、炭素数1～30の非置換のアルキル、炭素数2～29のアルコキシアルキル、炭素数1～8のアルキルにおいて1個の $-CH_2-$ がシクロアルキレンで置き換えられた基、炭素数2～20のアルケニル、炭素数2～20

のアルケニルオキシアルキル、炭素数 2～20 のアルキルオキシアルケニル、炭素数 1～8 のアルキルにおいて 1 個の $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた基、これらの基において任意の水素がフッ素で置き換えられた基などである。シクロアルキレンおよびシクロアルケニレンの好ましい炭素数は、3～8 である。

【0009】

炭素数 1～30 の非置換のアルキルの例は、メチル、エチル、プロピル、1-メチルエチル、ブチル、2-メチルプロピル、1, 1-ジメチルエチル、ペンチル、ヘキシル、1, 1, 2-トリメチルプロピル、ヘプチル、オクチル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコシル、ドコシル、トリアコンチルなどである。炭素数 1～30 のフッ素化アルキルの例は、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナデカフルオロヘキシル、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル、ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル、パーフルオロ-1H, 1H, 2H, 2H-ドデシル、パーフルオロ-1H, 1H, 2H, 2H-テトラデシルなどである。炭素数 2～29 のアルコキシアルキルの例は、3-メトキシプロピル、メトキシエトキシウンデシル、3-ヘプタフルオロイソプロポキシプロピルなどである。炭素数 1～8 のアルキルにおいて 1 個の $-CH_2-$ がシクロアルキレンで置き換えられた基の例は、シクロヘキシルメチル、アダマンタンエチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、2-ビスシクロヘプチル、シクロオクチルなどである。シクロヘキシルは、メチルの $-CH_2-$ がシクロヘキシレンで置き換えられた例である。シクロヘキシルメチルは、エチルの $-CH_2-$ がシクロヘキシレンで置き換えられた例である。

【0010】

炭素数 2～20 のアルケニルの例は、エテニル、2-プロペニル、3-ブテニル、5-ヘキセニル、7-オクテニル、10-ウンデセニル、21-ドコセニルなどである。炭素数 2～20 のアルケニルオキシアルキルの例は、アリルオキシウンデシルである。炭素数 1～8 のアルキルにおいて 1 個の $-CH_2-$ がシクロ

アルケニレンで置き換えられた基の例は、2-(3-シクロヘキセニル)エチル、5-(ビシクロヘプテニル)エチル、2-シクロペンテニル、3-シクロヘキセニル、5-ノルボルネン-2-イル、4-シクロオクテニルなどである。

【0011】

式(1)中の R^1 が置換または非置換のアリールである場合の例は、任意の水素がハロゲンまたは炭素数1~10のアルキルで置き換えられてもよいフェニル、および非置換のナフチルである。ハロゲンの好ましい例は、フッ素原子、塩素原子および臭素である。炭素数1~10のアルキルにおいては、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、またはフェニレンで置き換えられてもよい。即ち、 R^1 が置換または非置換のアリールである場合の好ましい例は、フェニル、ナフチル、アルキルフェニル、アルキルオキシフェニル、アルケニルフェニル、炭素数1~10のアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ がフェニレンで置き換えられた基を置換基として有するフェニル、これらの基において任意の水素がハロゲンで置き換えられた基などである。なお、本発明においては、特に断らずに単にフェニルと称するときは、非置換のフェニルを意味する。ナフチルについても同様である。

【0012】

ハロゲン化フェニルの例は、ペンタフルオロフェニル、4-クロロフェニル、4-ブロモフェニルなどである。アルキルフェニルの例は、4-メチルフェニル、4-エチルフェニル、4-プロピルフェニル、4-ブチルフェニル、4-ペンチルフェニル、4-ヘプチルフェニル、4-オクチルフェニル、4-ノニルフェニル、4-デシルフェニル、2,4-ジメチルフェニル、2,4,6-トリメチルフェニル、2,4,6-トリエチルフェニル、4-(1-メチルエチル)フェニル、4-(1,1-ジメチルエチル)フェニル、4-(2-エチルヘキシル)フェニル、2,4,6-トリス(1-メチルエチル)フェニルなどである。アルキルオキシフェニルの例は、(4-メトキシ)フェニル、(4-エトキシ)フェニル、(4-プロポキシ)フェニル、(4-ブトキシ)フェニル、(4-ペンチルオキシ)フェニル、(4-ヘプチルオキシ)フェニル、(4-デシルオキシ)フェニル、(4-オクタデシルオキシ)フェニル、4-(1-メチルエトキシ)

フェニル、4-(2-メチルプロポキシ)フェニル、4-(1,1-ジメチルエトキシ)フェニルなどである。アルケニルフェニルの例は、4-エテニルフェニル、4-(1-メチルエテニル)フェニル、4-(3-ブテニル)フェニルなどである。

【0013】

炭素数1~10のアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ がフェニレンで置き換えられた基を置換基として有するフェニルの例は、4-(2-フェニルエテニル)フェニル、4-フェノキシフェニル、3-(フェニルメチル)フェニル、ビフェニル、ターフェニルなどである。4-(2-フェニルエテニル)フェニルは、エチルフェニルのエチル基において、1個の $-CH_2-$ がフェニレンで置き換えられ、もう1個の $-CH_2-$ が $-CH=CH-$ で置き換えられた例である。

【0014】

ベンゼン環の水素の一部がハロゲンで置き換えられ、さらに他の水素がアルキル、アルキルオキシまたはアルケニルで置き換えられたフェニルの例は、3-クロロ-4-メチルフェニル、2,5-ジクロロ-4-メチルフェニル、3,5-ジクロロ-4-メチルフェニル、2,3,5-トリクロロ-4-メチルフェニル、2,3,6-トリクロロ-4-メチルフェニル、3-ブロモ-4-メチルフェニル、2,5-ジブロモ-4-メチルフェニル、3,5-ジブロモ-4-メチルフェニル、2,3-ジフルオロ-4-メチルフェニル、3-クロロ-4-メトキシフェニル、3-ブロモ-4-メトキシフェニル、3,5-ジブロモ-4-メトキシフェニル、2,3-ジフルオロ-4-メトキシフェニル、2,3-ジフルオロ-4-エトキシフェニル、2,3-ジフルオロ-4-プロポキシフェニル、4-エテニル-2,3,5,6-テトラフルオロフェニルなどである。

【0015】

次に、式(1)中の R^1 が置換または非置換のアリールアルキルである場合の例を挙げる。アリールアルキルのアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。アリールアルキルの好ましい例はフェニルアルキルである。このとき、アルキレンの好ましい炭素数は1~12であり、より好ましい炭素数は

1～8である。非置換のフェニルアルキルの例は、フェニルメチル、2-フェニルエチル、3-フェニルプロピル、4-フェニルブチル、5-フェニルペンチル、6-フェニルヘキシル、11-フェニルウンデシル、1-フェニルエチル、2-フェニルプロピル、1-メチル-2-フェニルエチル、1-フェニルプロピル、3-フェニルブチル、1-メチル-3-フェニルプロピル、2-フェニルブチル、2-メチル-2-フェニルプロピル、1-フェニルヘキシルなどである。

【0016】

フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲンまたは炭素数1～12のアルキルで置き換えられてもよい。この炭素数1～12のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の-CH₂-は-O-、-CH=CH-、シクロアルキレン、またはフェニレンで置き換えられてもよい。フェニルの任意の水素がフッ素で置き換えられたフェニルアルキルの例は、4-フルオロフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニルメチル、2-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)エチル、3-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)プロピル、2-(2-フルオロフェニル)プロピル、2-(4-フルオロフェニル)プロピルなどである。

【0017】

ベンゼン環の任意の水素が塩素で置き換えられたフェニルアルキルの例は、4-クロロフェニルメチル、2-クロロフェニルメチル、2, 6-ジクロロフェニルメチル、2, 4-ジクロロフェニルメチル、2, 3, 6-トリクロロフェニルメチル、2, 4, 6-トリクロロフェニルメチル、2, 4, 5-トリクロロフェニルメチル、2, 3, 4, 6-テトラクロロフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタクロロフェニルメチル、2-(2-クロロフェニル)エチル、2-(4-クロロフェニル)エチル、2-(2, 4, 5-クロロフェニル)エチル、2-(2, 3, 6-クロロフェニル)エチル、3-(3-クロロフェニル)プロピル、3-(4-クロロフェニル)プロピル、3-(2, 4, 5-トリクロロフェニル)プロピル、3-(2, 3, 6-トリクロロフェニル)プロピル、4-(2-クロロフェニル)ブチル、4-(3-クロロフェニル)ブチル、4-(4-クロロフェニル)ブチル、4-(2, 3, 6-トリクロロフェニル)ブチル、4-

(2, 4, 5-トリクロロフェニル) ブチル、1-(3-クロロフェニル) エチル、1-(4-クロロフェニル) エチル、2-(4-クロロフェニル) プロピル、2-(2-クロロフェニル) プロピル、1-(4-クロロフェニル) ブチルなどである。

【0018】

フェニルの任意の水素が臭素で置き換えられたフェニルアルキルの例は、2-ブロモフェニルメチル、4-ブロモフェニルメチル、2, 4-ジブロモフェニルメチル、2, 4, 6-トリブロモフェニルメチル、2, 3, 4, 5-テトラブロモフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタブロモフェニルメチル、2-(4-ブロモフェニル) エチル、3-(4-ブロモフェニル) プロピル、3-(3-ブロモフェニル) プロピル、4-(4-ブロモフェニル) ブチル、1-(4-ブロモフェニル) エチル、2-(2-ブロモフェニル) プロピル、2-(4-ブロモフェニル) プロピルなどである。

【0019】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1~12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルの例は、2-メチルフェニルメチル、3-メチルフェニルメチル、4-メチルフェニルメチル、4-ドデシルフェニルメチル、3, 5-ジメチルフェニルメチル、2-(4-メチルフェニル) エチル、2-(3-メチルフェニル) エチル、2-(2, 5-ジメチルフェニル) エチル、2-(4-エチルフェニル) エチル、2-(3-エチルフェニル) エチル、1-(4-メチルフェニル) エチル、1-(3-メチルフェニル) エチル、1-(2-メチルフェニル) エチル、2-(4-メチルフェニル) プロピル、2-(2-メチルフェニル) プロピル、2-(4-エチルフェニル) プロピル、2-(2-エチルフェニル) プロピル、2-(2, 3-ジメチルフェニル) プロピル、2-(2, 5-ジメチルフェニル) プロピル、2-(3, 5-ジメチルフェニル) プロピル、2-(2, 4-ジメチルフェニル) プロピル、2-(3, 4-ジメチルフェニル) プロピル、2-(2, 5-ジメチルフェニル) ブチル、(4-(1-メチルエチル) フェニル) メチル、2-(4-(1, 1-ジメチルエチル) フェニル) エチル、2-(4-(1-メチルエチル) フェニル) プロピル、2-(3-(1-メチルエチル) フェ

ニル) プロピルなどである。

【0020】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の水素がフッ素で置き換えられた場合の例は、3-(トリフルオロメチル)フェニルメチル、2-(4-トリフルオロメチルフェニル)エチル、2-(4-ノナフルオロブチルフェニル)エチル、2-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル)エチル、2-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル)エチル、1-(3-トリフルオロメチルフェニル)エチル、1-(4-トリフルオロメチルフェニル)エチル、1-(4-ノナフルオロブチルフェニル)エチル、1-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル)エチル、1-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル)エチル、2-(4-ノナフルオロブチルフェニル)プロピル、1-メチル-1-(4-ノナフルオロブチルフェニル)エチル、2-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル)プロピル、1-メチル-1-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル)エチル、2-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル)プロピル、1-メチル-1-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル)エチルなどである。

【0021】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の-CH₂-が-CH=CH-で置き換えられた場合の例は、2-(4-エテニルフェニル)エチル、1-(4-エテニルフェニル)エチル、1-(2-(2-プロペニル)フェニル)エチルなどである。ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の-CH₂-が-O-で置き換えられた場合の例は、4-メトキシフェニルメチル、3-メトキシフェニルメチル、4-エトキシフェニルメチル、2-(4-メトキシフェニル)エチル、3-(4-メトキシフェニル)プロピル、3-(2-メトキシフェニル)プロピル、3-(3,4-ジメトキシフェニル)プロピル、11-(4-メトキシフェニル)ウンデシル、1-(4-メトキシフェニル)エチル、2-(3-(メトキシメチル)フェニル)エチル、3-(2-ノナデカフルオロデセニルオキシフェニル)プロピル

などである。

【0022】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の $-CH_2-$ の1つがシクロアルキレンで置き換えられた場合の例は、もう1つの $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられた場合も含めて例示すると、シクロペンチルフェニルメチル、シクロペンチルオキシフェニルメチル、シクロヘキシルフェニルメチル、シクロヘキシルフェニルエチル、シクロヘキシルフェニルプロピル、シクロヘキシルオキシフェニルメチルなどである。ベンゼン環の任意の水素が炭素数1～12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の $-CH_2-$ の1つがフェニレンで置き換えられた場合の例は、もう1つの $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられた場合も含めて例示すると、2-(4-フェノキシフェニル)エチル、2-(4-フェノキシフェニル)プロピル、2-(2-フェノキシフェニル)プロピル、4-ビフェニリルメチル、3-ビフェニリルエチル、4-ビフェニリルエチル、4-ビフェニリルプロピル、2-(2-ビフェニリル)プロピル、2-(4-ビフェニリル)プロピルなどである。

【0023】

ベンゼン環の少なくとも2つの水素が異なる基で置き換えられたフェニルアルキルの例は、3-(2, 5-ジメトキシ-3, 4, 6-トリメチルフェニル)プロピル、3-クロロ-2-メチルフェニルメチル、4-クロロ-2-メチルフェニルメチル、5-クロロ-2-メチルフェニルメチル、6-クロロ-2-メチルフェニルメチル、2-クロロ-4-メチルフェニルメチル、3-クロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 3-ジクロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 5-ジクロロ-4-メチルフェニルメチル、3, 5-ジクロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5-トリクロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-メチルフェニルメチル、(2, 3, 4, 6-テトラクロロ-5-メチルフェニル)メチル、2, 3, 4, 5-テトラクロロ-6-メチルフェニルメチル、4-クロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2-クロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2, 4-ジクロロ-3, 5-ジメチルフェニル

メチル、2, 6-ジクロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2, 4, 6-トリクロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、3-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、4-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、5-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、6-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、3-ブロモ-4-メチルフェニルメチル、2, 3-ジブロモ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5-トリブロモ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5, 6-テトラブロモ-4-メチルフェニルメチル、11-(3-クロロ-4-メトキシフェニル)ウンデシルなどである。

【0024】

そして、フェニルアルキル中のフェニルの最も好ましい例は、非置換のフェニル、並びに置換基としてフッ素、炭素数1~4のアルキル、エテニルおよびメトキシの少なくとも1つを有するフェニルである。

【0025】

アルキレンの-CH₂-が-O-または-CH=CH-で置き換えられたフェニルアルキルの例は、3-フェノキシプロピル、1-フェニルエテニル、2-フェニルエテニル、3-フェニル-2-プロペニル、4-フェニル-4-ペンテニル、13-フェニル-12-トリデセニルなどである。ベンゼン環の水素がフッ素またはメチルで置き換えられたフェニルアルケニルの例は、4-フルオロフェニルエテニル、2, 3-ジフルオロフェニルエテニル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニルエテニル、4-メチルフェニルエテニルなどである。

【0026】

上記の例のうち好ましいR¹は、炭素数1~8のアルキルの群、置換または非置換のフェニルの群、置換または非置換のフェニルアルキルの群およびナフチルから選択される基である。より好ましいR¹は、置換または非置換のフェニルの群、置換または非置換のフェニルアルキルの群およびナフチルから選択される基である。炭素数1~8のアルキルにおいては、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、任意の-CH₂-が-O-、-CH=CH-、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルにおいては、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられても

よい。置換または非置換のフェニルアルキルにおいては、アルキレンの炭素数は 1～8 であり、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数 1～4 のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよく、アルキレン中の任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてよい。これらの基において、フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。そして、式 (1) 中の R^1 のすべてが、これらの好ましい R^1 の例から選択される同一の基であることが好ましい。

【0027】

更に好ましい R^1 の例は、炭素数 1～8 のアルキル（メチル、エチル、イソブチル、イソオクチルなど）、フェニル、ハロゲン化フェニル、少なくとも 1 つのメチルを有するフェニル、メトキシフェニル、ナフチル、フェニルメチル、フェニルエチル、フェニルブチル、2-フェニルプロピル、1-メチル-2-フェニルエチル、ペンタフルオロフェニルプロピル、4-エチルフェニルエチル、3-エチルフェニルエチル、4-（1, 1-ジメチルエチル）フェニルエチル、4-エテニルフェニルエチル、1-（4-エテニルフェニル）エチル、4-メトキシフェニルプロピル、およびフェノキシプロピルである。これらのうちで最も好ましい R^1 の例はフェニルである。

【0028】

式 (1) 中の R^2 および R^3 は、独立して炭素数 1～8 のアルキル、フェニルまたはシクロヘキシルである。アルキルの例は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、2-メチルブチル、ヘキシル、2-メチルペンチル、ヘプチル、2-メチルヘキシル、オクチル、2-メチルヘプチル、2-エチルヘキシルなどである。そして最も好ましいアルキルはメチルである。

【0029】

式 (1) 中の A は、単量体に対する重合開始能を有する基である。この A の例はハロゲン化アルキルフェニル基を有する基、MgBr 基を有する基、ジチオカルバメート基を有する基などである。ハロゲン化アルキルフェニルを有する基は、塩化銅／アミン錯体の存在下ではラジカルを発生し、過塩素酸銀の共存下では

カチオン重合の開始剤となる。ハロゲン化アルキルフェニルの例は、クロロメチルフェニル、ブromoメチルフェニル、ヨードメチルフェニルなどである。

【0030】

MgBr基は、次のようにして導入することができる。まず、スチリル基、ビニル基などの二重結合を有するシルセスキオキサン誘導体を合成する。次にボランジメチルサルファイド錯体を用いて、この誘導体の二重結合部位のヒドロホウ素化を行い、ホウ素を有するシルセスキオキサン誘導体とする。そしてこのホウ素を有するシルセスキオキサン誘導体に、ペンタン-1, 5-ジイルージ（マグネシウムプロマイド）を反応させることによって、MgBr基を導入することができる。得られたグリニャータイプのシルセスキオキサン誘導体は、スチレンやメチル（メタ）アクリレートのアニオン重合開始剤として利用することが可能である。

【0031】

Aの最も好ましい例は、ハロゲン化アルキルフェニルを有する基およびジチオカルバメート基を有する基である。ハロゲン化アルキルフェニルをラジカル重合の開始基とする重合方法として、原子移動ラジカル重合（Atom transfer radical polymerization）法が知られている。この方法では、周期律表第8族、9族、10族または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として用いる。この原子移動ラジカル重合において、ハロゲン化アルキルフェニルが優れた重合開始能を有することが知られている。そして、この重合がリビング重合的であることもよく知られている。即ち、ハロゲン化アルキルフェニルを有する本発明のケイ素化合物は、遷移金属錯体の存在下で、優れた重合開始能を有し、リビング重合性を維持し続けることができる。そして、あらゆるラジカル重合性単量体に対して重合を開始させることが可能である。

【0032】

一方、ジチオカルバメート基を重合開始基とする光重合方法として、フォトイニファタ（Photo Initiator-transfer agent-terminator）重合法が知られている。このフォトイニファタ重合において、ジチオカルバメート基が光によりラジカル解離し、優れた重合開始能および増感能を有することはよく知られている。

この光重合がリビング重合的であることもよく知られている。従って、ジチオカルバメート基を有する本発明のケイ素化合物は、光照射されているかぎり、重合開始能を維持し続けることが可能であり、あらゆるラジカル重合性単量体に対して光重合開始能力を有する。

【0033】

なお、ハロゲン化アルキルフェニルは強い求電子性を有するので、ハロゲン化アルキルフェニルを有する本発明のケイ素化合物に、種々の求核試薬を利用してアミノ基、水酸基、メルカプト基などを導入することができる。即ち、このケイ素化合物は、有用な中間体として活用されることができる。そして、ジチオカルバメート基は、その光重合開始基としての特性の他、耐放射線性、除草効果等の薬理活性、錯体形成能、親水性などを有するので、これらの特性を活用することも可能である。

【0034】

ハロゲン化アルキルフェニルを有する好ましい基は、式(2)で示される基である。



式(2)中のXは、Cl、Br、Iなどのハロゲンである。原子移動ラジカル重合の開始基としては、ClおよびBrが最も好ましい。Z¹は、炭素数1~3のアルキレンである。Z¹の例は、メチレン、1,2-エチレン、1,1-エチレン、1,3-トリメチレン、エチルメチレン、1-メチル-1,2-エチレン、および2-メチル-1,2-エチレンである。そして、Z¹の好ましい例はメチレンである。Z²は、炭素数2~10のアルキレンである。このアルキレンにおいては、1個の-CH₂-が-O-で置き換えられてもよい。そして、ベンゼン環へのZ¹の結合位置は、Z²の結合位置に対してメタ位またはパラ位である。R⁶は、炭素数1~3のアルキルである。R⁶の例は、メチル、エチル、プロピル、およびイソプロピルである。そして、好ましいR⁶はメチルである。R⁶の

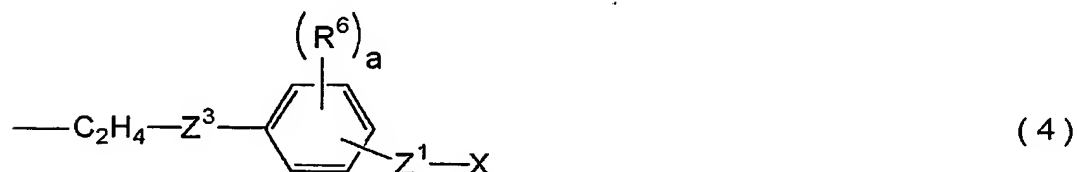
個数を示す a は、0、1、または 2 であるが、0 が好ましい。ベンゼン環に対する R^6 の結合位置は、 Z^1 および Z^2 の結合位置以外のどこでもよい。

【0035】

Si に有機基を結合させるには種々の方法を適用できるが、加水分解されない誘導体を得るための代表的な方法は、 Si -ハロゲンに対してグリニャー試薬を反応させる方法と $Si-H$ に対して脂肪族不飽和結合を有する化合物を反応させる方法である。後者は、通常ヒドロシリル化反応法と称される。そして本発明においては、原料の入手しやすさの点で、ヒドロシリル化反応法の方が適用しやすい。即ち、シルセスキオキサン誘導体に官能基を導入する好ましい方法は、 $Si-H$ 官能のシルセスキオキサン誘導体と末端に不飽和結合を有する化合物とを、ヒドロシリル化反応によって結合させる方法である。従って、式 (2) における Z^2 の好ましい例は、 $Z^3-C_2H_4$ で示される基である。

【0036】

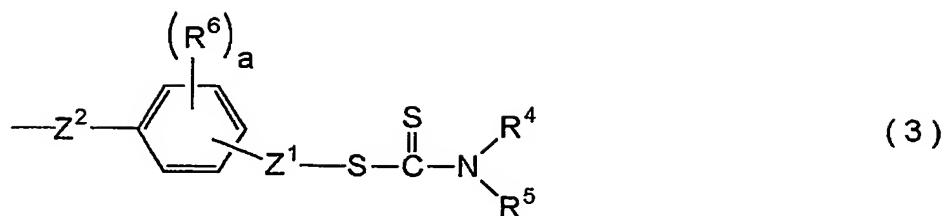
即ち、式 (2) の好ましい例は式 (4) である。



式 (4) 中の Z^3 は、単結合または炭素数 1～8 のアルキレンである。これらのアルキレンにおいては、1 個の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられてもよい。即ち、式 (2) 中の Z^2 の好ましい例は、 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-OC_2H_4-$ 、 $-OC_3H_6-$ 、 $-CH_2OC_2H_4-$ 、 $-CH_2OC_3H_6-$ 、 $-C_2H_4OC_2H_4-$ 、 $-C_2H_4OC_3H_6-$ などである。しかしながら、 Z^2 の選択範囲はこれらに限定されない。式 (4) におけるこの他の記号および置換基の結合位置は、式 (2) における記号および結合位置とそれぞれ同一である。

【0037】

ジチオカルバメート基を有する好ましい基は、式 (3) で示される基である。



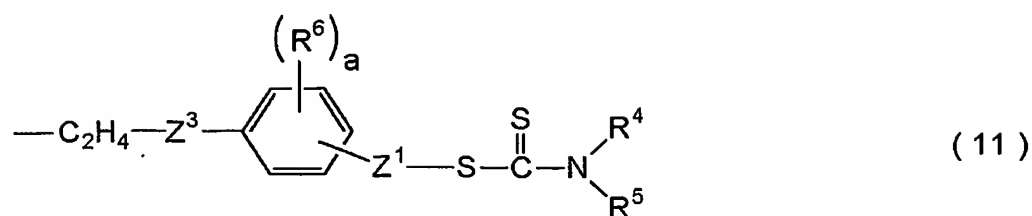
式(3)中の Z^1 、 Z^2 、 R^6 および a は、式(2)におけるこれらの記号と同様に定義され、ベンゼン環に対する Z^1 および R^6 の結合位置も、式(2)における場合と同様に定義される。 R^4 および R^5 は、独立して水素、炭素数1~12のアルキル、炭素数5~10のシクロアルキル、または炭素数6~10のアリールである。水素以外の R^4 または R^5 の例は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、2-メチルブチル、ヘキシル、2-メチルペンチル、ヘプチル、2-メチルヘキシル、オクチル、2-メチルヘプチル、2-エチルヘキシル、デシル、フェニル、シクロペンチル、シクロヘキシル等である。 R^4 および R^5 のどちらもがこれらの基の1種であってもよいし、片方がこれらの基の1種であり、もう一方が水素であってもよい。

【0038】

R^4 および R^5 は、互いに結合してNと共に環を形成してもよい。このような場合のジチオカルバメート基の例は、N-シクロトリメチレンジチオカルバメート基、N-シクロテトラメチレンジチオカルバメート基、N-シクロペンタメチレンジチオカルバメート基、N-シクロヘキサメチレンジチオカルバメート基、N-シクロヘプタメチレンジチオカルバメート基、N-シクロオクタメチレンジチオカルバメート基等である。好ましいジチオカルバメート基は、N, N-ジメチルジチオカルバメート基、N, N-ジエチルジチオカルバメート基、N-メチルジチオカルバメート基、N-エチルジチオカルバメート基などである。そしてN, N-ジエチルジチオカルバメート基が最も好ましい。

【0039】

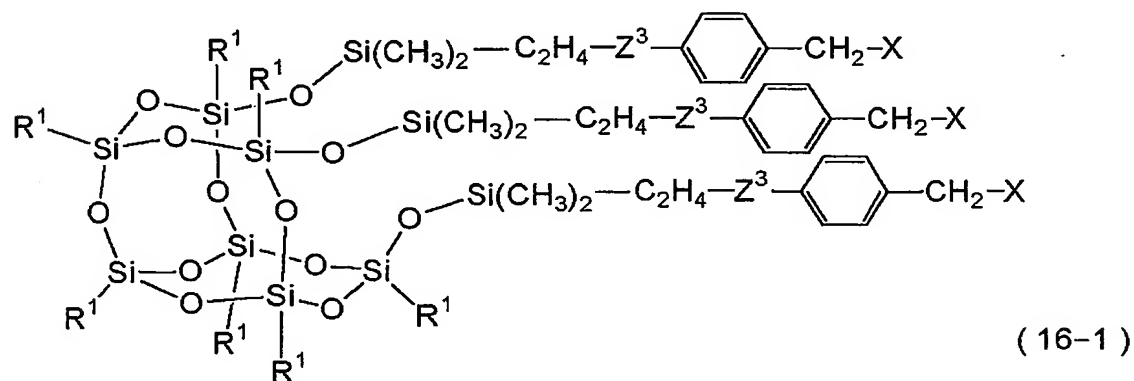
式(3)における Z^2 も、式(2)における場合と同様に $Z^3\text{---C}_2\text{H}_4$ で示される基であることが好ましい。即ち、式(3)の好ましい例は式(11)である。

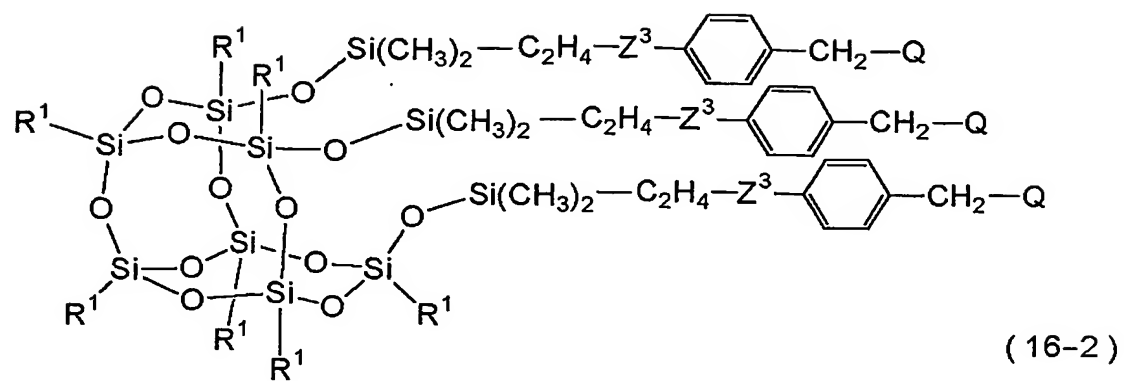


この式における Z^3 は式 (4) における Z^3 と同様に定義され、この他の記号および置換基の結合位置は、式 (3) における記号および結合位置とそれぞれ同一である。

【 0 0 4 0 】

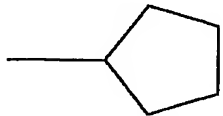
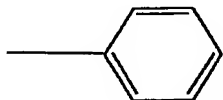

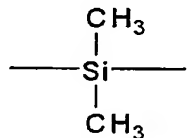
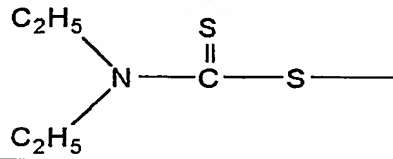
次に、本発明のケイ素化合物の具体例の一部を、表 1 に示す記号を用いて、表 2 ～表 4 に示す。これらの例は、下記の式 (16-1) および式 (16-2) についての例である。これらの式において、R¹ はエチル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、シクロペンチル、またはフェニルであり、Z³ は単結合、-CH₂-, または-C₂H₄-であり、このアルキレン中の 1 個の -CH₂- が -COO- で置き換えられたもの限定されている。





【0041】

<表1>

記号	化 学 式
Et	$\text{---C}_2\text{H}_5$
iBu	$\text{---CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
iOc	$\text{---CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$
CP	
B	
Ph	
—	単結合
C1	$\text{---CH}_2\text{---}$
C2	$\text{---C}_2\text{H}_4\text{---}$
C3	$\text{---C}_3\text{H}_6\text{---}$
C4	$\text{---C}_4\text{H}_8\text{---}$
CL	---Cl
BR	---Br
DM	
Q	

【0042】

<表 2>

No.	R ¹	Z ^s	X	式 (16-1)
1	Et	-	CL	(Et-) ₇ (CL-C1-Ph-C2-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
2	iBu	-	CL	(iBu-) ₇ (CL-C1-Ph-C2-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
3	iOc	-	CL	(iOc-) ₇ (CL-C1-Ph-C2-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
4	CP	-	CL	(CP-) ₇ (CL-C1-Ph-C2-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
5	B	-	CL	(B-) ₇ (CL-C1-Ph-C2-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
6	Et	C1	CL	(Et-) ₇ (CL-C1-Ph-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
7	iBu	C1	CL	(iBu-) ₇ (CL-C1-Ph-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
8	iOc	C1	CL	(iOc-) ₇ (CL-C1-Ph-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
9	CP	C1	CL	(CP-) ₇ (CL-C1-Ph-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
10	B	C1	CL	(B-) ₇ (CL-C1-Ph-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
11	Et	C2	CL	(Et-) ₇ (CL-C1-Ph-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
12	iBu	C2	CL	(iBu-) ₇ (CL-C1-Ph-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
13	iOc	C2	CL	(iOc-) ₇ (CL-C1-Ph-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
14	CP	C2	CL	(CP-) ₇ (CL-C1-Ph-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
15	B	C2	CL	(B-) ₇ (CL-C1-Ph-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
16	Et	COO	CL	(Et-) ₇ (CL-C1-Ph-COO-C2-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
17	iBu	COO	CL	(iBu-) ₇ (CL-C1-Ph-COO-C2-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
18	iOc	COO	CL	(iOc-) ₇ (CL-C1-Ph-COO-C2-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
19	CP	COO	CL	(CP-) ₇ (CL-C1-Ph-COO-C2-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
20	B	COO	CL	(B-) ₇ (CL-C1-Ph-COO-C2-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
21	Et	COO-C1	CL	(Et-) ₇ (CL-C1-Ph-COO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
22	iBu	COO-C1	CL	(iBu-) ₇ (CL-C1-Ph-COO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
23	iOc	COO-C1	CL	(iOc-) ₇ (CL-C1-Ph-COO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
24	CP	COO-C1	CL	(CP-) ₇ (CL-C1-Ph-COO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
25	B	COO-C1	CL	(B-) ₇ (CL-C1-Ph-COO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂

【0043】

<表3>

No.	R ¹	Z ³	X	式 (16-1)
1	Et	-	BR	(Et) ₇ (BR-C1-Ph-C2-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
2	iBu	-	BR	(iBu) ₇ (BR-C1-Ph-C2-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
3	iOc	-	BR	(iOc) ₇ (BR-C1-Ph-C2-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
4	CP	-	BR	(CP) ₇ (BR-C1-Ph-C2-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
5	B	-	BR	(B) ₇ (BR-C1-Ph-C2-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
6	Et	C1	BR	(Et) ₇ (BR-C1-Ph-C3-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
7	iBu	C1	BR	(iBu) ₇ (BR-C1-Ph-C3-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
8	iOc	C1	BR	(iOc) ₇ (BR-C1-Ph-C3-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
9	CP	C1	BR	(CP) ₇ (BR-C1-Ph-C3-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
10	B	C1	BR	(B) ₇ (BR-C1-Ph-C3-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
11	Et	C2	BR	(Et) ₇ (BR-C1-Ph-C4-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
12	iBu	C2	BR	(iBu) ₇ (BR-C1-Ph-C4-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
13	iOc	C2	BR	(iOc) ₇ (BR-C1-Ph-C4-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
14	CP	C2	BR	(CP) ₇ (BR-C1-Ph-C4-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
15	B	C2	BR	(B) ₇ (BR-C1-Ph-C4-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
16	Et	COO	BR	(Et) ₇ (BR-C1-Ph-COO-C2-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
17	iBu	COO	BR	(iBu) ₇ (BR-C1-Ph-COO-C2-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
18	iOc	COO	BR	(iOc) ₇ (BR-C1-Ph-COO-C2-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
19	CP	COO	BR	(CP) ₇ (BR-C1-Ph-COO-C2-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
20	B	COO	BR	(B) ₇ (BR-C1-Ph-COO-C2-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
21	Et	COO-C1	BR	(Et) ₇ (BR-C1-Ph-COO-C3-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
22	iBu	COO-C1	BR	(iBu) ₇ (BR-C1-Ph-COO-C3-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
23	iOc	COO-C1	BR	(iOc) ₇ (BR-C1-Ph-COO-C3-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
24	CP	COO-C1	BR	(CP) ₇ (BR-C1-Ph-COO-C3-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
25	B	COO-C1	BR	(B) ₇ (BR-C1-Ph-COO-C3-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂

【0044】

<表4>

No.	R ¹	Z ³	式 (16-2)
1	Et	-	(Et-) ₇ (Q-C1-Ph-C2-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
2	iBu	-	(iBu-) ₇ (Q-C1-Ph-C2-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
3	iOc	-	(iOc-) ₇ (Q-C1-Ph-C2-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
4	CP	-	(CP-) ₇ (Q-C1-Ph-C2-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
5	B	-	(B-) ₇ (Q-C1-Ph-C2-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
6	Et	C1	(Et-) ₇ (Q-C1-Ph-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
7	iBu	C1	(iBu-) ₇ (Q-C1-Ph-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
8	iOc	C1	(iOc-) ₇ (Q-C1-Ph-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
9	CP	C1	(CP-) ₇ (Q-C1-Ph-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
10	B	C1	(B-) ₇ (Q-C1-Ph-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
11	Et	C2	(Et-) ₇ (Q-C1-Ph-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
12	iBu	C2	(iBu-) ₇ (Q-C1-Ph-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
13	iOc	C2	(iOc-) ₇ (Q-C1-Ph-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
14	CP	C2	(CP-) ₇ (Q-C1-Ph-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
15	B	C2	(B-) ₇ (Q-C1-Ph-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
16	Et	COO	(Et-) ₇ (Q-C1-Ph-COO-C2-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
17	iBu	COO	(iBu-) ₇ (Q-C1-Ph-COO-C2-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
18	iOc	COO	(iOc-) ₇ (Q-C1-Ph-COO-C2-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
19	CP	COO	(CP-) ₇ (Q-C1-Ph-COO-C2-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
20	B	COO	(B-) ₇ (Q-C1-Ph-COO-C2-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
21	Et	COO-C1	(Et-) ₇ (Q-C1-Ph-COO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
22	iBu	COO-C1	(iBu-) ₇ (Q-C1-Ph-COO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
23	iOc	COO-C1	(iOc-) ₇ (Q-C1-Ph-COO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
24	CP	COO-C1	(CP-) ₇ (Q-C1-Ph-COO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
25	B	COO-C1	(B-) ₇ (Q-C1-Ph-COO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂

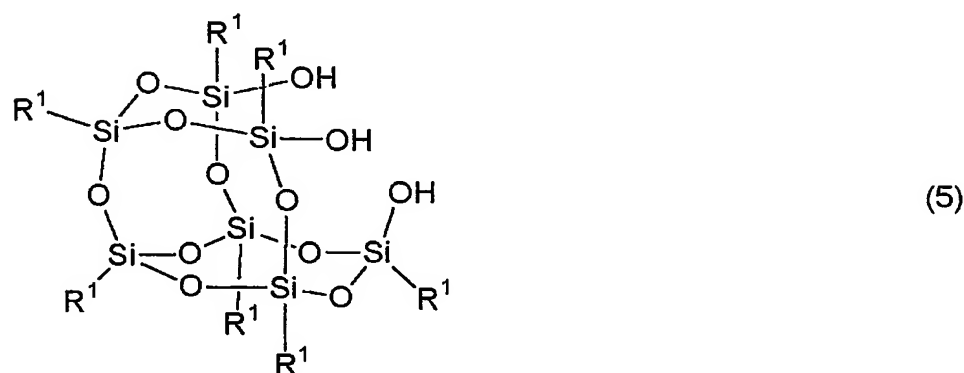
【0045】

表2～表4の例は、本発明のケイ素化合物の好ましい例である。しかしながら

、これらの例は、本発明のケイ素化合物の範囲を限定するものではない。例えば、前記の R^1 がフッ素含有基である化合物なども、目的によっては好ましく選択される。そして、式 (1) において、 R^1 がフェニルである化合物が最も好ましい。

【0046】

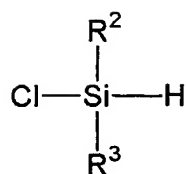
次に、本発明のケイ素化合物の製造方法について説明する。
好ましい原料の 1 つは化合物 (5) である。



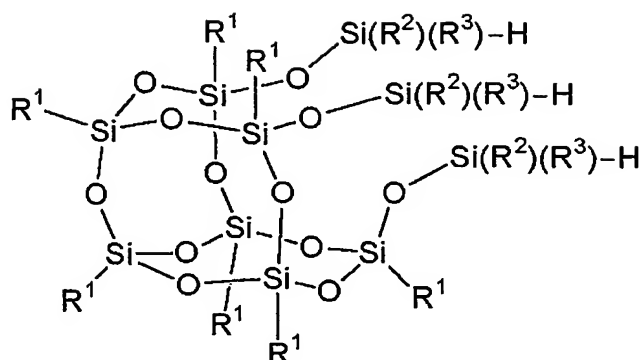
式 (5) 中の R^1 は、式 (1) 中の R^1 と同一である。このような化合物は、トリクロロシラン化合物を加水分解し、さらに熟成させることで合成することができる。例えば、Frank J. Feherらは、シクロペンチルトリクロロシランを水-アセトン混合溶剤中で、室温下または環流温度下で反応させ、さらに2週間熟成させることにより、式 (3) において R^1 がシクロペンチルである化合物を得ている (Organometallics, 10, 2526-(1991)、またはChemical European Journal, 3, No. 6, 900-(1997)参照)。シラノール ($Si-OH$) の反応性を利用すれば、化合物 (5) に $Si-H$ 官能のジオルガノクロロシランを反応させることによって、 $Si-H$ 官能のシルセスキオキサン誘導体を製造することができる。

【0047】

$Si-H$ 官能のジオルガノクロロシランは式 (6) で示される。化合物 (6) の好ましい例はジメチルクロロシランである。化合物 (5) に式 (6) を反応させることによって化合物 (7) が得られる。



(6)



(7)

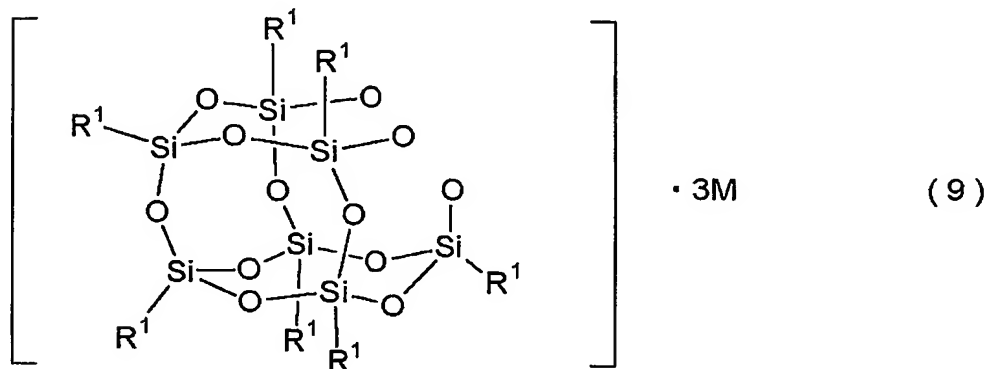
式(6)および式(7)における R^1 、 R^2 および R^3 は、式(1)におけるこれらの記号とそれぞれ同一である。

【0048】

化合物(5)と化合物(6)から化合物(7)を合成するには、求核置換を利用する方法を採用することができる。この方法は例えば、J. Am. Chem. Soc., 112, 1931- (1990)に記載されている。この求核置換反応に用いる溶剤の選択条件は、化合物(5)および化合物(6)と反応しないこと、および充分脱水されていることである。溶剤の例は、テトラヒドロフラン、トルエン、ジメチルホルムアミドなどである。最も好ましい溶剤は、よく脱水されたテトラヒドロフランである。化合物(6)の好ましい使用量は、化合物(5)の $\text{Si}-\text{OH}$ (シラノール)基の全てに反応させる場合、化合物(5)に対する当量比で3~15倍である。そして、この反応時においては、シラノールの水素とクロロシランの塩素が反応することにより塩化水素が発生するため、この塩化水素を反応系から除去する必要がある。塩化水素を除去する方法に制限はないが、トリエチルアミンを用いることが最も好ましい。トリエチルアミンの好ましい使用量は、化合物(5)に対する当量比で3~15倍である。好ましい反応温度は、副反応が併発せず、定量的な求核置換反応を進行させることができる温度である。ただ、原料の仕込み時においては、低温条件下、例えば氷浴中で行うことが最も好ましく、その後は

【0049】

本発明で用いるもう一つの好ましい原料は化合物（９）である。



式(9)において、 R^1 は式(1)中の R^1 と同一であり、Mは1価のアルカリ金属原子である。アルカリ金属の好ましい例はナトリウムおよびカリウムである。最も好ましい例はナトリウムである。

【 0 0 5 0 】

化合物（９）は、３官能の加水分解性基を有するシラン化合物を加水分解することによってシルセスキオキサンオリゴマーを得、これを有機溶剤中で１価のアルカリ金属水酸化物と反応させることにより得られる。３官能の加水分解性基を有するシラン化合物を、有機溶剤、水およびアルカリ金属水酸化物の存在下で、加水分解、縮合させることによっても得られる。いずれの方法の場合も、短時間、且つ高収率で化合物（９）を製造することができる（例えば、出願番号ＰＣＴ／ＪＰ０２／０４７７６等を参照）。化合物（９）を製造するに際し、３官能の加水分解性基を有するシラン化合物を少なくとも２つ用いることにより、式（９）中の７個の R^1 が少なくとも２つの異なる基で構成されている化合物（９）を得ることができる。化合物（９）は、化合物（５）のシラノール基よりも高い反応性を示す。従って、この化合物を原料として用いれば、容易かつ高収率でその誘導体を合成することができる。さらに、反応活性基として $-ONa$ を有するた

め、誘導体の合成反応にクロロシラン類を用いても、塩化水素を発生しない。従って、反応操作を容易にすることができ、完全に反応させることが可能である。即ち、化合物(7)は、化合物(9)と化合物(6)とから容易に得ることができる。

【0051】

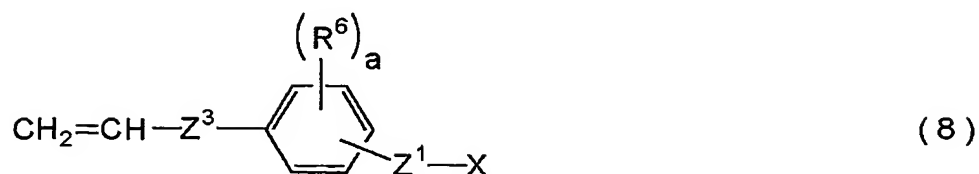
化合物(9)に化合物(6)を反応させて化合物(7)とする反応も、化合物(5)を用いる場合と同様にして実施することができる。化合物(6)の好ましい使用量は、化合物(9)に対する当量比で3～15倍である。この反応においては、塩化水素除去を目的としてトリエチルアミンなどを使用する必要はない。しかしながら、反応の進行を速やかに行うための触媒的な役割として、トリエチルアミンを用いてもよい。トリエチルアミンを用いる場合には、化合物(9)に対する当量比で3～15倍であることが好ましい。反応に際して用いる好ましい溶剤は、化合物(5)を用いる反応における場合と同様である。

【0052】

副反応を併発せず、定量的な求核置換反応が進行しさえすれば、反応温度には特に制限は無い。しかしながら、原料の仕込み時においては、低温条件下、たとえば氷浴中で行ってもよい。その後の反応は、室温条件下で行ってもよいし加熱条件下で行ってもよい。具体的には、反応温度は0～150℃の範囲であり、より好ましくは0～50℃の範囲である。反応時間は、定量的な求核置換反応が進行するために十分な時間であれば特に制限はない。通常1～15時間で目的のケイ素化合物を得ることができる。

【0053】

本発明のケイ素化合物の好ましい合成法は、前記の化合物(7)を用いるヒドロシリル化反応の方法である。ハロゲン化アルキルフェニルを有する化合物は、ヒドロシリル化反応だけで合成することができる。即ち、遷移金属触媒の存在下における化合物(7)と化合物(8)との反応である。



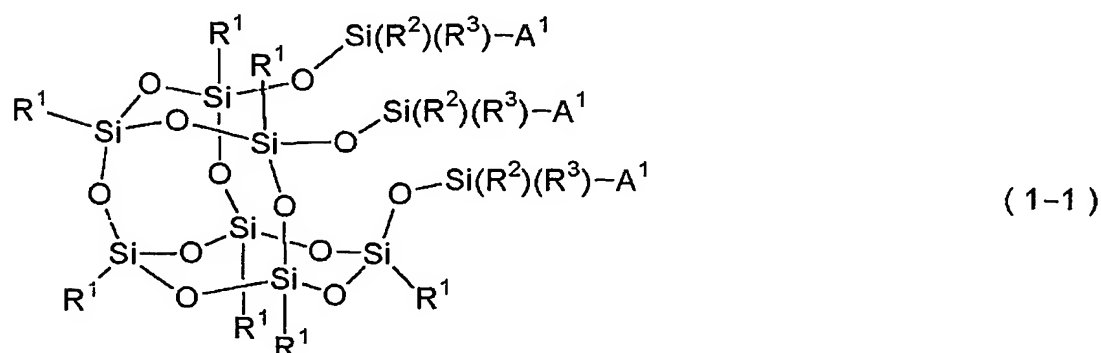
式（８）における記号および置換基の結合位置は、前記の式（４）におけるこれらの記号および結合位置とそれぞれ同一である。

【0054】

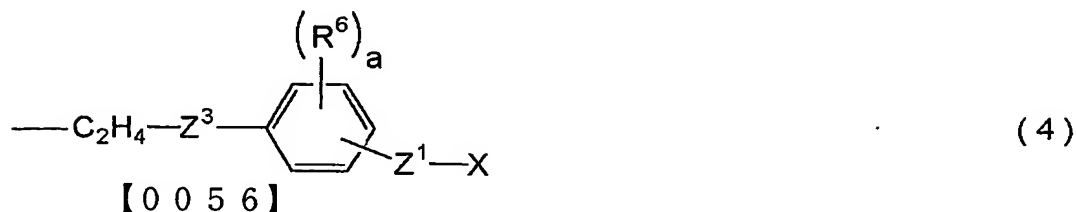
用いられる遷移金属触媒の例は、白金、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、パラジウム、モリブデン、鉄、コバルト、ニッケル、マンガンなどである。これらの中で、白金触媒がより好ましい。これらの触媒は、溶剤に溶解させた均一系触媒、またはカーボンもしくはシリカなどに担持させた固体触媒として使用することができる。また、ホスフィン、アミン、酢酸カリウムなどを共存させた形態で使用してもよい。遷移金属触媒の好ましい使用量は、化合物（7）中のSi-H基1モルに対して、遷移金属触媒原子として $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルである。

【0055】

化合物（８）の使用量は、化合物（７）中のＳｉ－Ｈ基に対する当量比で１～５倍であることが好ましい。ヒドロシリル化反応はほぼ定量的に進む反応であるから、この当量比を大きくする意味はあまりない。しかしながら、反応時間を短くする効果は期待できるので、化合物（８）を多量に用いることによる悪影響は費用効率だけである。一方、Ｓｉ－Ｈ基の一部を未反応のまま残そうとする場合には、前記当量比を１より小さくするだけでよい。このようにして、式（１－１）で示される化合物が得られる。



式(1-1)における R^1 、 R^2 および R^3 は、式(1)におけるこれらの記号とそれぞれ同一である。そして A^1 は、前記の式(4)で示される基である。



ヒドロシリル化反応における好ましい反応温度は、用いる溶剤の沸点以下である。化合物(8)は、重合性の不飽和結合を有する化合物である。この化合物がヒドロシリル化反応中に自発的に重合するのを防止するためには、好ましい反応温度は20～80℃である。この重合反応を抑制する目的で、フェノール誘導体、フェノチアジン誘導体またはN-ニトロソフェニルアミン塩誘導体などの重合禁止剤を用いてもよい。最も好ましい重合禁止剤は4-tert-ブチルピロカテコールである。その好ましい使用量は、反応液の総重量を基準として1～100,000ppmである。この使用量の更に好ましい範囲は、100～20,000ppmである。

【0057】

このヒドロシリル化反応に用いられる有機溶剤は、原料をこれと反応することなく容易に溶解するものであれば特に制限はない。好ましい有機溶剤は、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類である。化合物(5)の溶解性を考慮するとトルエンが最も好ましい。そして、触媒の活性をコントロールする目的で、2-プロパノールなどのアルコール類を添加してもよい。

【0058】

未反応の原料化合物や溶剤(以下、併せて「不純物」と称することがある。)を除去するために蒸留法を適用すると、長時間高温条件下に保持することによって、二重結合を有する未反応物の自発的重合を誘起する恐れがある。従って、化合物(1-1)の純度を損ねることなく、不純物を効率的に除去するためには、再沈殿操作による精製法の利用が好ましい。この精製法は次のように行われる。

まず、化合物(1-1)および不純物をともに溶解する溶剤に、反応液を溶解させる。このときの化合物(1-1)の好ましい濃度は、大まかに言えば1~15重量%である。次に、化合物(1-1)は溶解しないけれども不純物は溶解するような溶剤、いわゆる沈殿剤をこの溶液を加えて化合物(1-1)のみを沈殿させる。沈殿剤の好ましい使用量は、化合物(1-1)および不純物をともに溶解するために用いた溶剤の重量に基づいて20~50倍である。この使用量範囲も大まかな基準であり、前記の化合物(1-1)の濃度範囲とともに、必ずしもこれらの範囲内である必要があるわけではない。

【0059】

化合物(1-1)を溶解させるための好ましい溶剤は、溶解力が大きく、沸点の比較的低い溶剤である。好ましい沈殿剤は、化合物(1-1)を溶解させるための溶剤と相溶し、化合物(1-1)を全く溶解せず、不純物のみを溶解し、沸点も比較的低い溶剤である。好ましい沈殿剤の例は低級アルコール類である。特に好ましい沈殿剤はメタノールである。そして、さらに精製度をあげるためには、再沈殿操作の繰り返し回数を多くすればよい。

【0060】

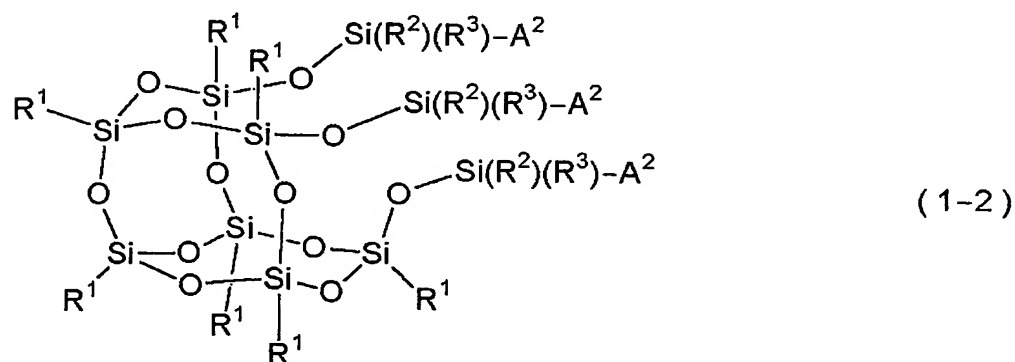
重合性の未反応物を除いた後、化合物(1-1)を更に精製するには、カラムクロマトグラフ法が好ましい。その際に使用する好ましい吸着剤は、シリカゲルなどである。好ましい展開溶剤は、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、クロロホルム、酢酸エチル、アセトンなどである。より好ましい展開溶剤は、酢酸エチルとヘキサンとの混合溶剤である。なお溶剤の混合比率は、特に制限はないが、展開溶剤に対する目的物の移動率(R_f値)が0.1~0.7の範囲となるように調整すればよい。

【0061】

上記のヒドロシリル化反応工程で得られた化合物(1-1)に、式(10)で示されるジチオカルバミン酸金属塩を反応させることにより、式(1-2)で示されるケイ素化合物を得ることができる。



式(10)における R^4 および R^5 は、式(3)におけるこれらの記号とそれぞれ同一であり、 M^1 は周期律表第1族または第2族の金属元素であり、 p は M^1 の原子価と同じ値である。 M^1 の例は、Li、Na、K、Cu、Mg、Ca、Znなどである。好ましい M^1 の例はNaおよびKである。



この式における A^2 は前記の式 (11) で示される基であり、この他の記号は式 (1-1) におけるこれらの記号とそれぞれ同一である。

【0 0 6 2】

化合物(1-1)と化合物(10)との反応は、定量的な求核置換反応であり、副反応は起こらない。しかしながら、ジチオカルバミン酸塩の好ましい使用量は、化合物(1-1)中のハロゲン含有量に対する当量比で1~5倍である。この塩を多く用いることにより、反応時間を短くすることができる。反応は、通常、窒素ガスのような不活性気体雰囲気中、原料に対して不活性な乾燥した有機溶剤中で行う。有機溶剤の例は、メタノールなどの低級アルコール類、テトラヒドロフランやジオキサン等の環式エーテル類、トルエンやキシレン等の芳香族炭化水素類である。有機溶剤の好ましい例は、テトラヒドロフランおよびメタノールである。好ましい反応温度は、ジチオカルバメートが熱分解する可能性を考慮すると、120℃以下である。更に好ましい温度は100℃以下である。反応時間

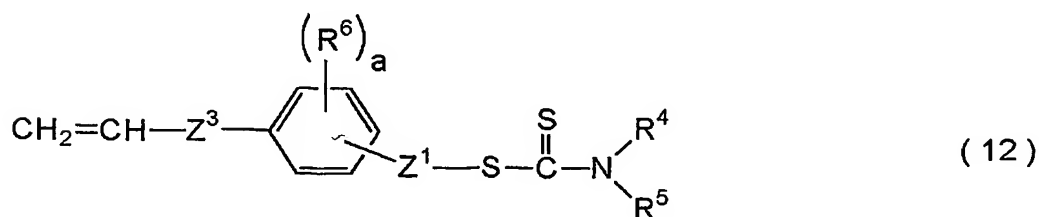
には特に制限はないが、通常 1～10 時間で目的のケイ素化合物を得ることができる。また、必要に応じてベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、トリオクチルアンモニウムクロライド、ジオクチルメチルアンモニウムクロライド、トリエチルアミンまたはジメチルアニリンなどの相間移動触媒を反応に用いることができる。

【0063】

反応混合物中の化合物 (1-2) は、前記の再沈殿操作による精製法または／およびカラムクロマトグラフ法により精製される。ジチオカルバミン酸塩と化合物 (1-1) との反応および化合物 (1-2) の精製は、紫外線がカットされた蛍光灯および紫外線カットフィルムが装着されたドラフト内で実施されねばならない。そして、化合物 (1-2) は、光増感基であるジチオカルバメートを有しているため、非水環境下、窒素やアルゴンなどの不活性気体を封入した遮光容器内で冷暗所にて保存されなければならない。

【0064】

化合物 (1-2) は、ジチオカルバミン酸金属塩とハロゲン化アルキル基との反応工程を先に実施する方法でも製造することができる。この製造法は、最初に前記の化合物 (8) と化合物 (10) とを反応させて、式 (12) で示される化合物とする方法である。



この式における記号および置換基の結合位置は、式 (11) におけるこれらの記号および置換基の結合位置とそれぞれ同一である。

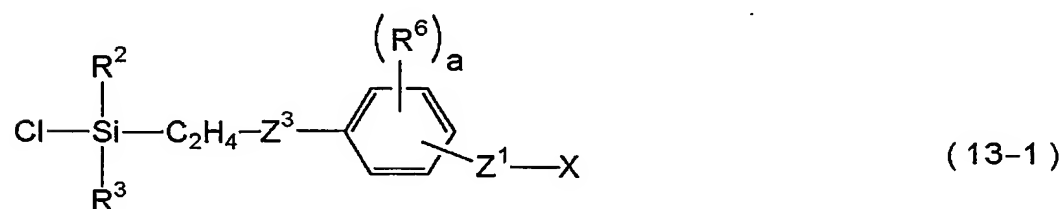
【0065】

この反応自体は、基本的に前記の化合物 (1-1) と化合物 (10) との反応と同じであり、この反応の場合と同様にして実施できる。但し、重合性の基を有

する化合物を取り扱う点で、前記の製造法での化合物(7)と化合物(8)との反応における場合と同様の注意が必要である。即ち、反応温度をかなり低く20～80℃くらいにする必要があるし、重合禁止剤の使用も必要である。そして、反応および精製工程のみならず、生成物の保管に際してもできるだけ紫外線を遮断しなければならない。そして、前記の化合物(7)と化合物(12)とのヒドロシリル化反応により、化合物(1-2)を得ることができる。このヒドロシリル化反応は、化合物(7)と化合物(8)との反応と同様にして実施することができる。

【0066】

化合物(1-1)は、化合物(5)または化合物(9)を用いる反応を最終反応工程とする製造方法によっても製造することができる。即ち、まず遷移金属触媒の存在下で、化合物(6)と化合物(8)とをヒドロシリル化反応させて、化合物(13-1)を製造する。



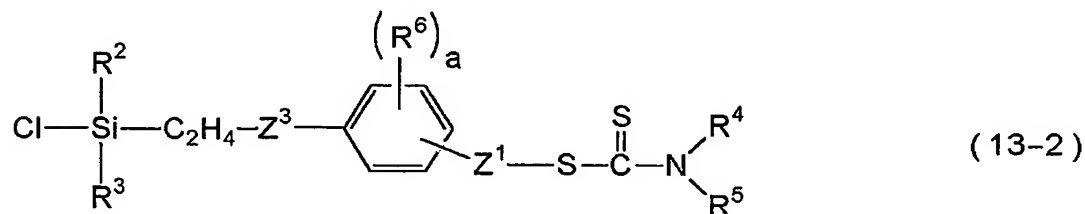
式(13-1)において、 R^2 および R^3 は式(6)におけるこれらの記号と同一であり、他の記号およびベンゼン環への置換基の結合位置は式(8)における記号および置換基の結合位置と同一である。

そして、化合物(13-1)と、化合物(5)または化合物(9)とを反応させて、化合物(1-1)を製造することができる。化合物(6)と化合物(8)とのヒドロシリル化反応は、化合物(7)と化合物(8)とのヒドロシリル化反応と同様にして実施することができる。化合物(13-1)と化合物(5)または化合物(9)との反応は、化合物(6)と化合物(5)または化合物(9)との反応と同様にして実施することができる。

【0067】

化合物(1-2)は、化合物(5)または化合物(9)を用いる反応を最終反

応工程とする製造方法によっても製造することができる。即ち、まず化合物(8)と化合物(10)とから化合物(12)を得、次にこの化合物(12)と化合物(6)とのヒドロシリル化反応によって化合物(13-2)を製造する。そして最後に、この化合物(13-2)と化合物(5)または化合物(9)とを反応させることにより、化合物(1-2)を製造することができる。化合物(12)と化合物(6)とのヒドロシリル化反応は、化合物(12)と化合物(7)とのヒドロシリル化反応と同様にして実施することができる。化合物(13-2)と化合物(5)または化合物(9)との反応は、化合物(6)と化合物(5)または化合物(9)との反応と同様にして実施することができる。なお、化合物(13-2)の製造方法としては、前記の化合物(13-1)と化合物(10)とを反応させる方法も考えられる。



式(13-2)において、 R^2 および R^3 は式(6)におけるこれらの記号と同一であり、他の記号およびベンゼン環への置換基の結合位置は式(11)における記号および置換基の結合位置と同一である。

【0068】

次に、重合開始剤として化合物(1)を適用できるビニル系単量体について説明する。このビニル系単量体は、重合性二重結合を有する単量体である。重合性二重結合を2個以上有する多官能単量体でもよい。重合性二重結合を1個有する単官能単量体のうち(メタ)アクリル酸系単量体の例は、(メタ)アクリル酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*tert*-ブチル(メタ)アクリレート、*n*-ペンチル(メタ)アクリレート、*n*-ヘキシル(メタ)アクリレ

ート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-ヘプチル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、トルイル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、3-メトキシプロピル（メタ）アクリレート、3-メトキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、3-エチルー3-（メタ）アクリロイルオキシメチルオキセタン、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート、（メタ）アクリレート2-アミノエチル、2-（2-ブromopropenylオキシ）エチル（メタ）アクリレート、2-（2-ブromoisobutylオキシ）エチル（メタ）アクリレート、1-（メタ）アクリロキシ-2-フェニルー2-（2, 2, 6, 6-テトラメチルー1-ピペリジニルオキシ）エタン、（1-（4-（（4-（メタ）アクリロキシ）エトキシエチル）フェニルエトキシ）ピペリジン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシラン、3-（3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタエチルペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサンの1-イル）プロピル（メタ）アクリレート、3-（3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソブチルーペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサンの1-イル）プロピル（メタ）アクリレート、3-（3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソオクチルペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサンの1-イル）プロピル（メタ）アクリレート、3-（3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサンの1-イル）プロピル（メタ）アクリレート、3-（3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタフェニルペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサンの1-イル）プロピル（メタ）アクリレート、3-〔（3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタエチルペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9

． 15, 15. 17, 13] オクタシロキサンの 1-イルオキシ) ジメチルシリル] プロピル (メタ) アクリレート、3- [(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソブチルペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサンの 1-イルオキシ) ジメチルシリル] プロピル (メタ) アクリレート、3- [(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソオクチルペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサンの 1-イルオキシ) ジメチルシリル] プロピル (メタ) アクリレート、3- [(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサンの 1-イルオキシ) ジメチルシリル] プロピル (メタ) アクリレート、3- [(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタフェニルペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサンの 1-イルオキシ) ジメチルシリル] プロピル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、トリフルオロメチルメチル (メタ) アクリレート、2-トリフルオロメチルエチル (メタ) アクリレート、2-パーフルオロエチルエチル (メタ) アクリレート、2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル (メタ) アクリレート、2-パーフルオロエチル (メタ) アクリレート、トリフルオロメチル (メタ) アクリレート、ジパーフルオロメチルメチル (メタ) アクリレート、2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルエチル (メタ) アクリレート、2-パーフルオロヘキシルエチル (メタ) アクリレート、2-パーフルオロデシルエチル (メタ) アクリレート、2-パーフルオロヘキサデシルエチル (メタ) アクリレートなどである。

【0069】

スチレン系単量体の例は、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、p-クロルスチレン、p-クロロメチルスチレン、m-クロロメチルスチレン、o-アミノスチレン、p-スチレンクロロスルホン酸、スチレンスルホン酸およびその塩、N, N-ジエチルジチオカルバモイルメチルスチレン、N-エチルジチオカルバモイルメチルスチレン、2-(2-ブロモプロパノイルオキシ) スチレン、2-(2-ブロモイソブチリルオキシ) スチレン、1-(2-((4-エテニ

ルフェニル)メトキシ)-1-フェニルエトキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-(4-ビニルフェニル)-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタエチルペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサン、1-(4-ビニルフェニル)-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソブチルペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサン、1-(4-ビニルフェニル)-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサン、1-(4-ビニルフェニル)-3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタフェニルペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサン、3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタエチルペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサン-1-イル) エチルスチレン、3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソブチルペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサン-1-イル) エチルスチレン、3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソオクチルペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサン-1-イル) エチルスチレン、3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサン-1-イル) エチルスチレン、3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタフェニルペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサン-1-イル) エチルスチレン、3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタエチルペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサン-1-イルオキシ) ジメチルシリル) エチルスチレン、3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソブチルペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサン-1-イルオキシ) ジメチルシリル) エチルスチレン、3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソオクチル

ルペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサンの 1-イルオキシ) ジメチルシリル) エチルスチレン、3-((3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサンの 1-イルオキシ) ジメチルシリル) エチルスチレン、3-((3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタフェニルペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサンの 1-イルオキシ) ジメチルシリル) エチルスチレンなどである。

【0070】

その他の単官能性単量体の例は、フッ素含有ビニル単量体 (パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンなど)、ケイ素含有ビニル系単量体 (ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなど)、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル、フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル、マレイミド系単量体 (マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなど)、ニトリル基含有ビニル系単量体 (アクリロニトリル、メタクリロニトリルなど)、アミド基含有ビニル系単量体 (アクリルアミド、メタクリルアミドなど)、ビニルエステル系単量体 (酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニルなど)、アルケニル基含有単量体 (エチレン、プロピレンなど)、共役ジエン系単量体 (ブタジエン、イソプレンなど)、ハロゲン化ビニル (塩化ビニルなど)、ハロゲン化ビニリデン (塩化ビニリデンなど)、ハロゲン化アリル (塩化アリルなど)、アリルアルコール、ビニルピロリドン、ビニルピリジン、N-ビニルカルバゾール、メチルビニルケトン、ビニルイソシアナートなどである。さらに、重合性二重結合を 1 分子中に 1 個有し、主鎖がスチレン、(メタ) アクリル酸エステル、シロキサンなどから構成されたマクロ単量体も挙げられる。

【0071】

分子内に重合性二重結合を 2 個有する単量体の例は、1, 3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ビス[(メタ)アクリロイルオキシエトキシ]ビスフェノールA、ビス[(メタ)アクリロイルオキシエトキシ]テトラプロモビスフェノールA、ビス[(メタ)アクリロキシポリエトキシ]ビスフェノールA、1, 3-ビス(ヒドロキシエチル)5, 5-ジメチルヒダントイン、3-メチルペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコール誘導体のジ(メタ)アクリレート、ビス[(メタ)アクリロイルオキシプロピル]テトラメチルジシロキサン等のジ(メタ)アクリレート系単量体；その他ジビニルベンゼンなどである。さらに、分子中に重合性二重結合を 2 個有し、主鎖がシロキサンなどから構成されたマクロ単量体もあげられる。

【0072】

分子内に重合性二重結合を 3 個以上有する多官能単量体の例は、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチルイソシアネート)トリ(メタ)アクリレート、トリス(ジエチレングリコール)トリメレートトリ(メタ)アクリレート、3, 7, 14-トリス[(((メタ)アクリロイルオキシプロピル)ジメチルシロキシ)]-1, 3, 5, 7, 9, 11, 14-ヘプタエチルトリシクロ[7. 3. 3. 15, 11]ヘプタシロキサン、3, 7, 14-トリス[(((メタ)アクリロイルオキシプロピル)ジメチルシロキシ)]-1, 3, 5, 7, 9, 11, 14-ヘプタイソブチルトリシクロ[7. 3. 3. 15, 11]ヘプタシロキサン、3, 7,

14-トリス [(((メタ) アクリロイルオキシプロピル) ジメチルシロキシ)] -1, 3, 5, 7, 9, 11, 14-ヘプタイソオクチルトリシクロ [7. 3. 3. 15, 11] ヘプタシロキサン、3, 7, 14-トリス [(((メタ) アクリロイルオキシプロピル) ジメチルシロキシ)] -1, 3, 5, 7, 9, 11, 14-ヘプタシクロペンチルトリシクロ [7. 3. 3. 15, 11] ヘプタシロキサン、3, 7, 14-トリス [(((メタ) アクリロイルオキシプロピル) ジメチルシロキシ)] -1, 3, 5, 7, 9, 11, 14-ヘプタフェニルトリシクロ [7. 3. 3. 15, 11] ヘプタシロキサン、オクタキス (3- (メタ) アクリロイルオキシプロピルジメチルシロキシ) オクタシルセスキオキサン、オクタキス (3- (メタ) アクリロイルオキシプロピル) オクタシルセスキオキサンなどである。更に、分子中に重合性二重結合を2個以上を有し、主鎖がスチレン、(メタ) アクリル酸エステル、シロキサンなどにより構成されたマクロ単量体も挙げられる。

【0073】

これらの単量体は単独で用いてもよいし、複数を共重合させてもよい。共重合させる際にはランダム共重合でも、ブロック共重合でもよい。なお、上記の「(メタ) アクリル酸」は、アクリル酸およびメタクリル酸の総称であり、「(メタ) アクリレート」は、アクリレートおよびメタクリレートの総称であり、「(メタ) アクリロイルオキシ」は、アクリロイルオキシおよびメタアクリロイルオキシの総称である。

【0074】

次に、化合物(5)を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒として、ビニル系単量体を原子移動ラジカル重合させる方法について説明する。本発明における原子移動ラジカル重合は、リビングラジカル重合の一つであり、有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルフォニル化合物を開始剤としてビニル系単量体をラジカル重合する方法である。この方法は、J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 5614、Macromolecules, 1995, 28, 7901、Science, 1996, 272, 866などに開示されている。

【0075】

重合触媒として用いられる遷移金属錯体の好ましい例は、周期律表第7族、8

族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体である。更に好ましい触媒は、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄または2価のニッケル錯体である。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物の例は、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅などである。銅化合物を用いる場合には、触媒活性を高めるために、2, 2'-ビピリジルもしくはその誘導体、1, 10-フェナントロリンもしくはその誘導体、ポリアミン（テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス（2-アミノエチル）アミンなど）、またはL-（-）-スパルテイン等の多環式アルカロイドが配位子として添加される。2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体（ $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ）も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合には、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体（ $\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ）、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体（ $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ）、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体（ $\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$ ）なども、触媒として好適である。

【0076】

重合反応には溶剤を用いてもよい。用いられる溶剤の例は、炭化水素系溶剤（ベンゼン、トルエンなど）、エーテル系溶剤（ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼンなど）、ハロゲン化炭化水素系溶剤（塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼンなど）、ケトン系溶剤（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）、アルコール系溶剤（メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコールなど）、ニトリル系溶剤（アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなど）、エステル系溶剤（酢酸エチル、酢酸ブチルなど）、カーボネート系溶剤（エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなど）、アミド系溶剤（N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド）、水などである。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、エマルジョン系もしくは超臨界流体

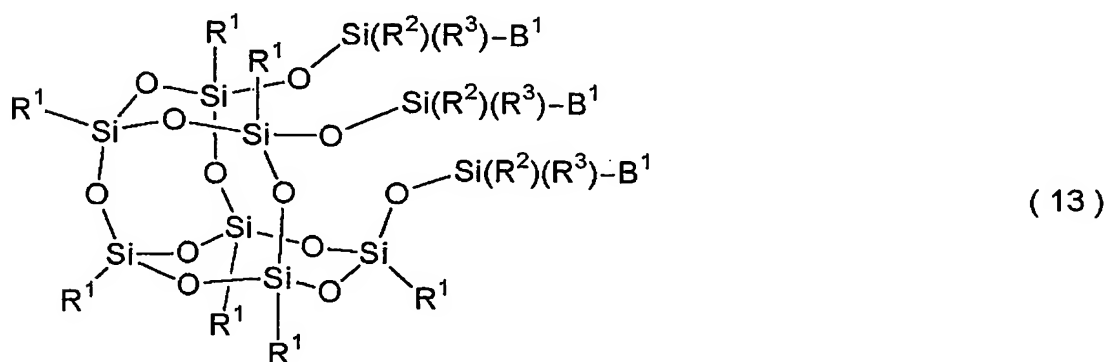
CO₂を媒体とする系においても重合を行うことができる。なお、用いることができる溶剤はこれらの例に制限されない。

【0077】

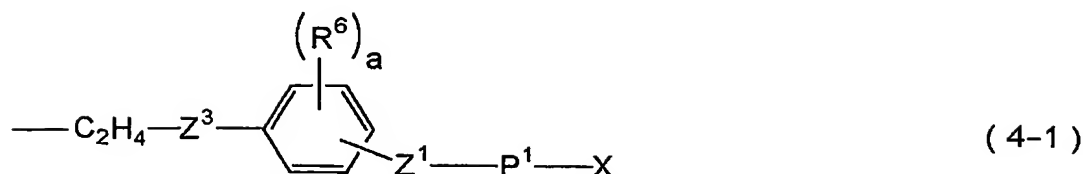
原子移動ラジカル重合は、ビニル系単量体の種類、溶剤の種類に応じて、減圧、常圧または加圧下で行うことができる。併用される有機金属錯体、または生成ラジカルは、酸素と接触すると失活する恐れがある。そのような場合には重合速度が低下したり、良好なりビング重合体を得られなかったりするため、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で重合を行うことが肝要である。この反応では、あらかじめ、減圧下で重合系内の溶存酸素を除去する必要がある。そして、溶存酸素の除去工程の後、そのまま減圧下において重合工程へ移行することも可能である。原子移動ラジカル重合の重合形態は、特に制限されず、慣用の方法、例えば塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、または塊状-懸濁重合などを採用することができる。そして、重合温度は0～200℃の範囲であり、好ましい重合温度は、室温～150℃の範囲である。

【0078】

次に、化合物(14)の構造の制御について説明する。この化合物は、化合物(1-1)を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒として、原子移動ラジカル重合法により製造される。



この式におけるB¹は下記の式(4-1)で示される基であり、この他の記号は式(1-1)における記号とそれぞれ同一である。



この式における P^1 はビニル系単量体の重合体からなる基であり、その他の記号および置換基の結合位置は式 (4) におけるこれらの記号および置換基の結合位置とそれぞれ同一である。

【0079】

ビニル系単量体の種類を適当に選ぶことによって、生成する化合物 (14) の構造を制御することが可能である。例えば、単量体の単独重合を行えば、単一重合体が結合したシルセスキオキサンが得られる。複数の単量体を同時に添加して重合するとランダム共重合体が結合したシルセスキオキサンが得られる。単量体を逐次的に添加する方法、例えば、第一の単量体の重合が完結した後、第二の単量体を添加して重合を完結させる等の方法をとれば、ブロック共重合体が結合したシルセスキオキサンが得られる。この段階的な重合を複数の単量体を用いて繰り返し行うことで、マルチブロック共重合体が結合したシルセスキオキサンが得られる。そして、必要に応じて多官能単量体を共存させることで、三次元網目構造を有する架橋重合体とすることもできる。

【0080】

通常のビニル系単量体重合時に、開始剤と重合性官能基を併せ持つ化合物 (イニシエーター単量体)、例えば 2-(2-ブロモプロパノイルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-(2-ブromoイソブチリルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-(2-ブロモプロパノイルオキシ)スチレン、2-(2-ブromoイソブチリルオキシ)スチレンなどを併用することで、高分岐型重合体が結合したシルセスキオキサンを得ることができる。また重合性官能基として、例えば(メタ)アクリル基やスチリル基を有するトリアルコキシシラン、ポリジメチルシロキサン、シルセスキオキサンなどを併用することで、ケイ素化合物を積極的に導入することも可能である。原子移動ラジカル重合に関与しない開始基を有するビニル系単量体、例えば 1-(2-((4-エテニルフェニル)メトキシ)-1-フェニルエトキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-(メタ)ア

クリロキシ-2-フェニル-2-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ)エタン、(1-(4-(4-(メタ)アクリロキシ)エトキシエチル)フェニルエトキシ)ピペリジン、またはN, N-ジエチルジチオカルバモイルメチルスチレンなどを共重合させた後、得られた重合体を開始剤として、さらに他の重合様式(例えばニトロキシル重合や光イニフクタ重合)でビニル系単量体を重合させて、グラフト共重合体を形成させることもできる。

【0081】

また、オキセタニル基を有する単量体、例えば3-エチル-3-(メタ)アクリロイルオキシメチルオキセタンなどと共重合させた後、得られた重合体にジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネートまたは(4-ペンタデシルオキシフェニル)フェニルアイオドニウムヘキサフルオロアンチモネートなどの開始剤を共存させることにより、光カチオン重合を誘起させることができる。

【0082】

次に化合物(14)の精製方法について説明する。この化合物の単離・精製は、未反応のビニル系単量体を効率よく除去することによってなされる。種々の方法があるが、再沈殿操作による精製法が好ましい。この精製法は次のように行われる。まず、化合物(14)および未反応のビニル単量体を含む重合反応液に、化合物(14)は溶解しないけれども未反応のビニル単量体は溶解するような溶剤、いわゆる沈殿剤をこの溶液に加えて化合物(14)のみを沈殿させる。沈殿剤の好ましい使用量は、化合物(14)および未反応のビニル単量体を含む重合反応液の重量に基づいて20~50倍である。

【0083】

好ましい沈殿剤は、重合溶剤と相溶し、化合物(14)を全く溶解せず、未反応のビニル単量体のみを溶解し、沸点も比較的低い溶剤である。好ましい沈殿剤の例は低級アルコール類または脂肪族炭化水素である。特に好ましい沈殿剤はヘキサンである。そして、さらに未反応単量体の除去効率をあげるためには、再沈殿操作の繰り返し回数を多くすればよい。この方法により、化合物(14)のみを貧溶剤中で析出させることが可能であり、濾過操作によって容易に未反応単量

体と重合体とを分離することができる。

【0084】

上記方法により単離した化合物(14)には重合触媒である遷移金属錯体が残存するため、重合体の着色、物性面への影響および環境安全性などの問題が生ずることがある。従って、重合反応終了時にこの触媒残渣を除去する必要がある。触媒残渣は、活性炭などを用いた吸着処理により除去することができる。他の吸着剤として、酸性、塩基性またはキレート形のイオン交換樹脂、ゼオライト、シリカゲルまたはアルミナなどの無機系吸着剤などを用いることができる。無機系吸着剤は、固体酸、固体塩基、または中性の性格を有し、粒子は多孔質構造を持っているため、吸着能が非常に高い。低温から高温までの広い温度範囲で使用可能であることも、無機系吸着剤の特徴の一つである。無機系吸着剤の代表的な例は、二酸化ケイ素、酸化マグネシウム、シリカゲル、シリカ・アルミナ、アルミニウムシリケート、活性アルミナ、酸性白土、活性白土等の粘土系吸着剤、ゼオライト系吸着剤(ケイ酸アルミニウムナトリウムなどの含水アルミノケイ酸塩鉱物群)、ドーソナイト類化合物、ハイドロタルサイト類化合物などである。

【0085】

ゼオライトには天然産と合成品があるが、いずれでもよい。二酸化ケイ素は、結晶性、無定形、非晶質、ガラス状、合成品、天然品などの種類が知られるが、ここでは、粉体状であれば使用することができる。二酸化ケイ素としては、活性白土を酸処理して得られる粘土鉱物から作られるケイ酸、カープレックスBS304、カープレックスBS304F、カープレックス#67、カープレックス#80(いずれもシオノギ製薬)などの合成ケイ酸が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。アルミニウムシリケートは、ケイ酸のケイ素の一部がアルミニウムに置換されたもので、軽石、フライアッシュ、カオリン、ベントナイト、活性白土、ケイソウ土等が知られている。この中でも、合成のアルミニウムシリケートは比表面積も大きく吸着能力が高い。合成アルミニウムシリケートとしてはキョーワード700シリーズ(協和化学製)などが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。ハイドロタルサイト類化合物は、アルミニウム、マグネシウムの含水水酸化物および炭酸塩からできている。合成品としてはキョーワ

ード500シリーズ、キョーワード1000（いずれも協和化学製）などが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【0086】

酸性吸着剤および塩基性吸着剤は、活性炭と併用されることが好ましい。酸性吸着剤の例は、酸性白土、活性白土、アルミニウムシリケートなどである。塩基性吸着剤の例は、活性アルミナ、前記のゼオライト系吸着剤、ハイドロタルサイト類化合物などである。これらの吸着剤は単独で用いても2種以上を混合して用いてもかまわない。そして、原子移動ラジカル重合により製造される化合物（14）は、活性アルミナと接触させることにより精製することができる。活性アルミナは、アルドリッチ社などからの市販品を用いることができる。活性アルミナをこれ以外の吸着剤と併用して吸着処理を行う場合は、吸着剤を混合して接触させることもできるが、それぞれ別々の工程で接触させてもよい。吸着剤と接触させる際は反応液そのままでもよく、反応液を溶剤で希釈しても構わない。希釈溶剤としては一般的なものが使用されてよい。吸着剤処理の温度については特に制限はないが、一般に0℃～200℃、好ましくは室温～180℃で行うのがよい。そして吸着剤の使用量は、化合物（14）の重量に基づいて、0.1～50.0重量%の範囲である。経済性と操作面を考慮すると、更に好ましい範囲は0.5～10重量%である。

【0087】

吸着剤と重合体溶液の固液接触には、攪拌混合と固液分離を回分操作で行う回分式の方法が利用できる。この他に、吸着剤を容器に充填し重合体溶液を通液する固定層方式、吸着剤の移動層に液を通じる移動層式、吸着剤を液で流動化して吸着を行う流動層式などの連続式の方法も利用できる。さらに必要に応じて、攪拌による混合分散操作に、容器の振とうまたは超音波の利用などの、分散効率を向上させる操作を組み合わせることができる。重合体溶液を吸着剤に接触させた後、濾過、遠心分離、沈降分離等の方法で吸着剤を除去し、必要に応じて水洗処理を行い、精製された重合体溶液を得る。吸着剤による処理は、最終生成物である化合物（14）に対して行えばよいが、この重合体を製造するための中間生成物に対して行ってもよい。例えば、原子移動ラジカル重合により得られるブロッ

ク共重合体の各重合段階において、この重合体を単離し、吸着処理を行なうことも可能である。吸着剤による処理を行った化合物(14)は、貧溶剤中で析出させたり、溶剤などの揮発成分を減圧下で溜去することにより分離してもよい。

【0088】

化合物(14)の分子量および分子量分布の解析方法について説明する。通常、ビニル系単量体の重合体の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定することができる。しかしながら、化合物(14)はシルセスキオキサンを起点にしたビニル系単量体の重合体、すなわち分岐型の高分子化合物に属する。そのため、化合物(14)の構造のままでは、その分子量を求めるに当たって、ポリスチレンやポリ(メチルメタアクリレート)のような直鎖状の重合体を標準試料とした校正曲線を用いることは分子量解析の精度上、問題点を有すると考えられる。しかし、化合物(14)の末端部分がシルセスキオキサンであるため、酸性条件下または塩基性条件下で、容易に分解することができる。従って、シルセスキオキサンから分岐鎖であるビニル系単量体の重合体を切り離した後に、その分子量を測定すればよい。その分子量を測定することで、成長重合体鎖の分子量解析の精度をさらに向上させることもできる。化合物(14)を分解させるためには、酸性条件下で分解する場合はフッ化水素酸を用いることが好ましく、塩基性条件下で分解する場合は水酸化カリウムを用いることが好ましい。化合物(14)の分解は、均一混合系およびエマルジョン系のどちらでも行うことができる。例えば、化合物(14)を溶解できる有機溶剤(テトラヒドロフラン、アセトニトリルなど)とフッ化水素酸との混合系で、化合物(14)のシルセスキオキサン部分を分解することができる。またエマルジョン系、例えばトルエンとフッ化水素酸との混合系においてもシルセスキオキサン部分の分解を行うことが可能であり、この際には、相間移動触媒の併用が好ましい。また水酸化カリウムを用いる場合は、テトラヒドロフラン、エタノールおよび水の混合溶剤中で分解をすることも可能である。

【0089】

これらの方法により切り離したビニル系単量体の重合体をGPC分析することにより、化合物(14)中のビニル系単量体の重合体の分子量、いわゆるグラフ

ト鎖の分子量を求めることができる。また粘度とGPCデータから得られる普遍校正曲線を用いることにより、化合物(14)の分子量を求めることも可能である。化合物(14)の絶対分子量は、末端基定量法、膜浸透圧法、超遠心法、光散乱法などによっても求めることができる。

【0090】

グラフト鎖の好ましい分子量は、ポリ(メチル メタアクリレート)換算で、数平均分子量が500~1,000,000の範囲である。さらに好ましい範囲は1000~100,000である。ただ、この範囲の上限値および下限値に特別な意味があるわけではない。そして分子量分布は、分散度(M_w/M_n)で1.01~2.0の範囲であることが好ましい。

【0091】

グラフト鎖の分子量は、ビニル系単量体と開始基であるハロゲン化アルキルフェニル基との割合により調整することができる。すなわち、ビニル系単量体/ハロゲン化アルキルフェニル基のモル比および単量体の消費率から、次の計算式を用いて、化合物(14)のグラフト鎖の理論分子量を予測することができる。

$$M_n = (\text{単量体の消費率 (モル\%)} / 100) \times MW_M \times (\text{ビニル系単量体 / ハロゲン化アルキルフェニル基のモル比}) + MW_I$$

この計算式において、 M_n は理論数平均分子量、 MW_M はビニル系単量体の分子量、 MW_I はハロゲン化アルキルフェニル基の分子量である。前記の数平均分子量範囲を有する重合体を得ようとする場合には、ビニル系単量体/ハロゲン化アルキルフェニル基のモル比を、およそ2/1~およそ40000/1、好ましくはおよそ10/1~およそ5000/1の範囲から選択できる。またこの数平均分子量は、重合時間を変化させることによって調整することもできる。

【0092】

またビニル系単量体/化合物(14)のモル比および単量体の消費率から、次の計算式を用いて、化合物(14)そのものの理論分子量を予測することも出来る。

$$M_n = (\text{単量体の消費率 (モル\%)} / 100) \times MW_M \times (\text{ビニル系単量体 / 化合物 (14) のモル比}) + MW_I$$

この計算式において、 M_n は理論数平均分子量、 MW_M はビニル系単量体の分子量、 MW_I は化合物(14)の分子量である。

【0093】

単量体の消費率(以下、「転化率」と称することがある。)を求める方法としては、GPC、 $^1\text{H-NMR}$ 、ガスクロマトグラフィーのいずれ方法も採用することができる。

【0094】

次に、式(3)で示されるジチオカルバメート基を有する化合物を開始剤とし、ビニル系単量体を光重合させる方法、いわゆるフォトイニフタ重合法について説明する。このフォトイニフタ重合において、ジチオカルバメート基が光によりラジカル解離し、優れた重合開始能および増感能を有することはよく知られている。この場合の光重合がラジカル重合であり、しかもリビング重合的であることもよく知られている。これらの情報は、例えば、Polymer Bulletin, 11(1984), 135-、Macromolecules, 19(1986), 287-などに開示されている。従って、ジチオカルバメート基を有する本発明のケイ素化合物は、光照射されているかぎり、重合開始能を維持し続けることが可能であり、あらゆるラジカル重合性単量体に対して光重合開始能力を有する。

【0095】

ジチオカルバメート基は、光重合の際に、重合開始剤、連鎖移動剤、および重合停止剤のそれぞれの機能を併せ持つこともよく知られており、その反応機構もすでに判明している。ジチオカルバメート基を有する本発明のケイ素化合物は、光照射により、ケイ素化合物に結合したアルキルフェニル基上のラジカルとジチオカルバメートラジカルに解離する。そして、アルキルフェニル基上のラジカルは開始反応に関与し、ジチオカルバメートラジカルは停止反応に関与することになる。光照射をやめるか、単量体が消費されつくされると、ジチオカルバメートラジカルが停止剤として成長末端に付加し、再びジチオカルバメート基を形成する。従って、このようにして生成した重合体も、光重合開始能を有する高分子光開始剤として用いることができる。本発明のジチオカルバメート基を有するケイ素化合物は、ジチオカルバメート基をラジカル解離させるのに必要なエネルギー

を有する波長 2 5 0 ~ 5 0 0 n m の紫外線、より好ましくは波長 3 0 0 ~ 4 0 0 n m の紫外線を照射して分解させることによって、それと共存するビニル系単量体の重合を開始させることができる。

【 0 0 9 6 】

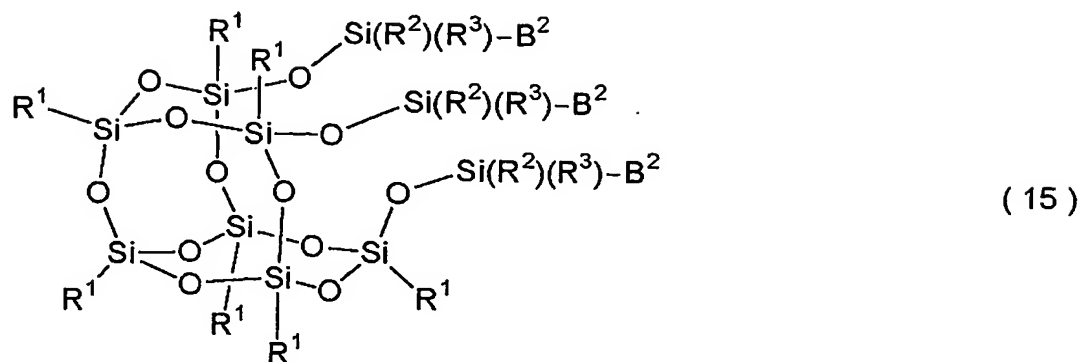
重合反応の実施形態は、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、または塊状-懸濁重合などから適宜採用することができる。溶液重合で製造する場合の溶剤としては、連鎖移動定数が小さく、かつビニル系単量体およびその重合体を溶解することができる溶剤が好ましい。このような好ましい溶剤の例は、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、イソプロピルアルコール、ブタノール、ヘキサン、ヘプタンなどである。そして、2 5 0 ~ 5 0 0 n m の紫外線領域に特性吸収を持たない溶剤が、どちらかと言えば好ましい。重合温度は 0 ~ 2 0 0 ℃ の範囲であり、好ましくは室温 ~ 1 5 0 ℃ の範囲であるが、特に限定されない。

【 0 0 9 7 】

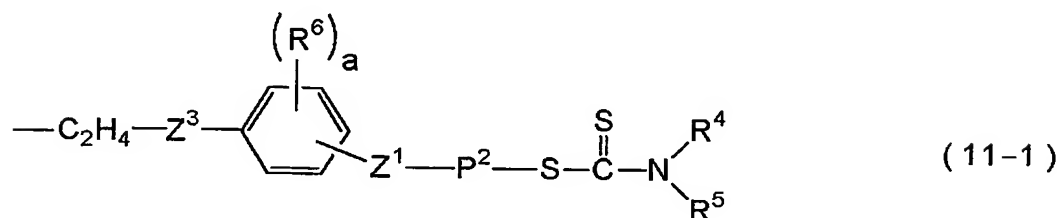
フォトイニファタ重合は、ビニル系単量体の種類、溶剤の種類に応じて、減圧、常圧または加圧下で行うことができる。通常は、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下、たとえば不活性ガスの流通下で行うことが肝要である。予め、減圧下で重合系内の溶存酸素を除去する必要があるため、溶存酸素の除去工程の後、そのまま減圧下において重合工程へ移行することも可能である。

【 0 0 9 8 】

次に、化合物 (1 5) の構造の制御について説明する。この化合物は、化合物 (1 - 2) を開始剤として光重合法により製造される。



この式における B^2 は下記の式 (11-1) で示される基であり、この他の記号は、式 (1-2) におけるこれらの記号とそれぞれ同一である。



この式における P^2 はビニル系単量体の重合体でからなる基であり、この他の記号および置換基の結合位置は、式 (11) におけるこれらの記号および結合位置とそれぞれ同一である。

【0099】

原子移動ラジカル重合法により化合物 (14) を得る場合と同様の方法で、化合物 (15) の構造を制御することが可能である。通常のビニル系単量体重合時にイニシエーター単量体、例えば N 、 N -ジエチルジチオカルバモイルメチルスチレンあるいは N -エチルジチオカルバモイルメチルスチレンなどを併用することで、高分岐型重合体が結合したシルセスキオキサンを得ることができる。フォトイニファタ重合に関与しない開始基を有するビニル系単量体と共重合させた後、得られた重合体を開始剤として、さらに他の重合様式 (例えば、原子移動ラジカル重合法) でビニル系単量体を重合させることにより、グラフト共重合体を形成させることもできる。フォトイニファタ重合に関与しない開始基を有するビニル系単量体の例は、1-(2-((4-エテニルフェニル)メトキシ)-1-フェニルエトキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1-(メタ)アクリロ

キシ-2-フェニル-2-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ)エタン、(1-(4-(4-(メタ)アクリロキシ)エトキシエチル)フェニルエトキシ)ピペリジン、2-(2-ブロモプロパノイルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-(2-ブロモイソブチリルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、p-クロロメチルスチレン、2-(2-ブロモプロパノイルオキシ)スチレン、2-(2-ブロモイソブチリルオキシ)スチレンなどである。

【0100】

なお、フォトイニフタ重合終了後に、その末端のジチオカルバメート基を処理することによって、化合物(15)を紫外線に対して不活性化することができる。不活性化する方法の例は、化合物(15)を酸性溶液または塩基性溶液で処理する方法、250℃以上の高温で数分間処理する方法、波長220nm以下の高エネルギーの電磁線を照射する方法、紫外線吸収基を有する単量体を添加後に光重合させる方法、単に紫外線吸収剤を添加する方法などである。得られた化合物(15)に紫外線を照射しながら、連鎖移動定数の大きな試薬(チオール誘導体、チウラム、ザンデート類、ニトロキシド類など)を添加することによって、末端ジチオカルバメート基を置換することも可能である。

【0101】

化合物(15)の単離・精製方法について説明する。この化合物の単離・精製は、未反応のビニル系単量体を効率よく除去することによってなされる。種々の方法があるが、前記の再沈殿操作による精製法が好ましい。この方法により、化合物(15)のみを貧溶剤中で析出させることが可能であり、濾過操作によって容易に未反応単量体と重合体とを分離することができる。溶剤や未反応単量体などの揮発成分を減圧条件下で溜去することにより、重合体を単離してもよい。化合物(15)を溶解させるための好ましい溶剤は、溶解力が大きく、沸点の比較的低い溶剤である。好ましい沈殿剤は、化合物(15)の溶剤と相溶し、化合物(15)を全く溶解せず、不純物または未反応単量体のみを溶解し、沸点も比較的低い溶剤である。好ましい沈殿剤の例は、低級アルコール類、脂肪族炭化水素類である。特に好ましい沈殿剤はメタノールまたはヘキサンである。そして、さらに精製度をあげるためには、再沈殿操作の繰り返し回数を多くすればよい。

【0102】

化合物(15)の分子量および分子量分布は、化合物(14)について説明した方法と同様にして解析することができる。シルセスキオキサンに結合したビニル系単量体の重合体、いわゆるグラフト鎖の数平均分子量は、500～1,000,000の範囲である。さらに好ましい範囲は1000～100,000である。ただ、この範囲の上限値および下限値に特別な意味があるわけではない。そして、グラフト鎖の分子量分布は、分散度で1.01～3.0の範囲であることが好ましい。また粘度とGPCデータから得られる普遍校正曲線を用いることにより、化合物(15)の分子量を求めることも可能である。化合物(15)の絶対分子量は、末端基定量法、膜浸透圧法、超遠心法、光散乱法などによっても求めることができる。化合物(15)におけるグラフト鎖の分子量は、化合物(14)の場合と同様にして調整することができる。このとき考慮の対象が、化合物(1-1)におけるハロゲン化アルキルフェニル基から、化合物(1-2)におけるジチオカルバメート基に置き換わるだけである。

【0103】

【実施例】

以下、実施例を用いて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例になんら限定されるものではない。

実施例1

＜ポリフェニルシルセスキオキサン（化合物A）の合成＞

環流冷却器、温度計、滴下漏斗を取り付けた内容積2リットルのセパラブル4つ口フラスコに、氷水(640.7g)、トルエン(200g)を仕込み、攪拌羽根により攪拌し、フラスコ内を0℃に冷却した。ついで、フェニルトリクロロシラン(211.5g)、モレキュラシーブスで1昼夜乾燥したトルエン(130g)の混合溶液を、フラスコ内の温度が2℃を超えない程度に1時間掛けて滴下した。次いで室温で30分間攪拌した後、純水で水洗し、加熱減圧留去して120.7gの化合物Aを得た。得られた化合物Aは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(GPC法)で分析したところ、ポリスチレン換算の重量平均分子量が約3100の固体であった。

【0104】

<ナトリウム含有フェニルシルセスキオキサン化合物（化合物B）の合成>

環流冷却器、温度計を取り付けた500ml-4つ口フラスコに、上記で得られた化合物A（12.9g）、モレキュラシーブスで1昼夜乾燥したテトラヒドロフラン（250ml）、水酸化ナトリウム（4.0g）を仕込み、回転子を投入し67℃で加熱環流した。約4時間後、微粉の析出により溶液が白濁し始め、そのまま1時間環流を続けて反応を終了させた。析出した固体をテトラヒドロフランで洗浄し、濾過、真空乾燥して10.1gの化合物Bを得た。

【0105】

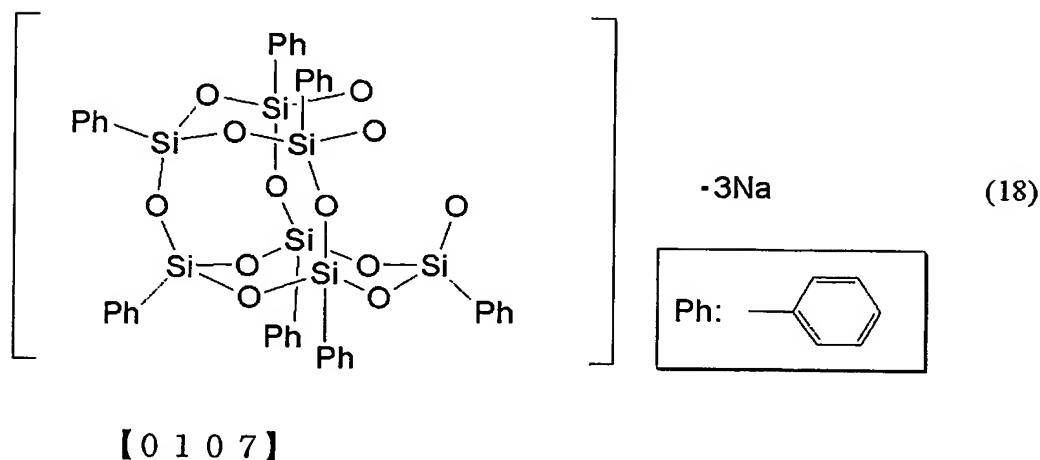
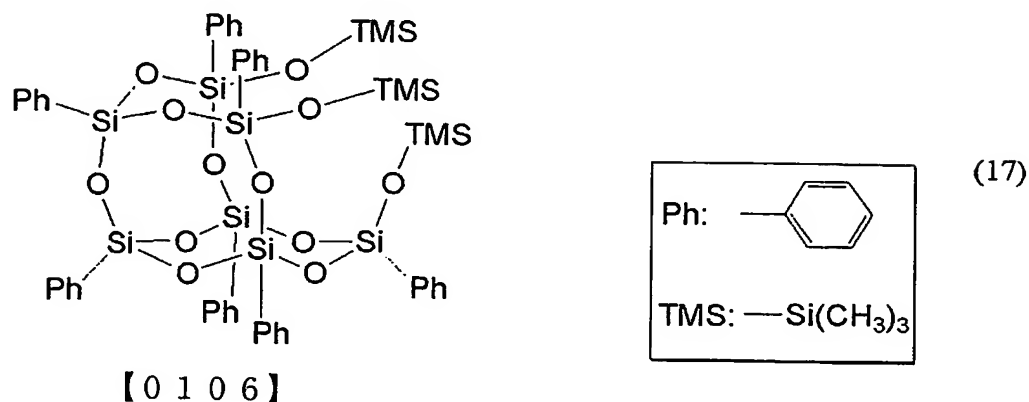
実施例2

<化合物Bへのトリメチルシリル基の導入（化合物C）>

環流冷却器を取り付けた200mlの4つ口フラスコに、実施例1で得られた化合物B（2.0g）、トルエン（100g）、トリエチルアミン（1.7g）、トリメチルクロロシラン（1.4g）と回転子を投入し、室温で2時間攪拌した。反応終了後、純水で洗浄し、真空乾燥して2.1gの化合物Cを得た。

得られた化合物Cについて、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、 $^{29}\text{Si-NMR}$ 、質量分析、およびIR分析により構造解析を行った。 $^1\text{H-NMR}$ チャート、および $^{13}\text{C-NMR}$ チャートから、フェニル基とトリメチルシリル基が7:3の積分比で存在する事が確認された。 $^{29}\text{Si-NMR}$ から、トリメチルシリル基に由来する11.547ppm、フェニル基を有しT構造に由来する-77.574ppm、-78.137ppm、-78.424ppm（いずれもテトラメチルシランを基準）のピークが1:3:3の比で3種類存在することが確認された。質量分析スペクトルの測定結果から、絶対分子量は式（17）に示す構造体の理論分子量と一致した。IR分析スペクトルの測定結果から、1430, 1590 cm^{-1} にSi-Phの変角振動、1960~1760 cm^{-1} に置換ベンゼン環の倍振動、1200~950 cm^{-1} にSi-O-Siの伸縮振動、1250 cm^{-1} にSi-CH₃の振動にそれぞれ帰属される吸収が確認された。これらの結果は、トリメチルシリル基で置換した化合物（化合物C）が式（17）で表される構造であることを支持しており、このことから、得られたナトリウ

ム含有フェニルシルセスキオキサン化合物（化合物B）は式（18）で表される構造を有していることが分かった。

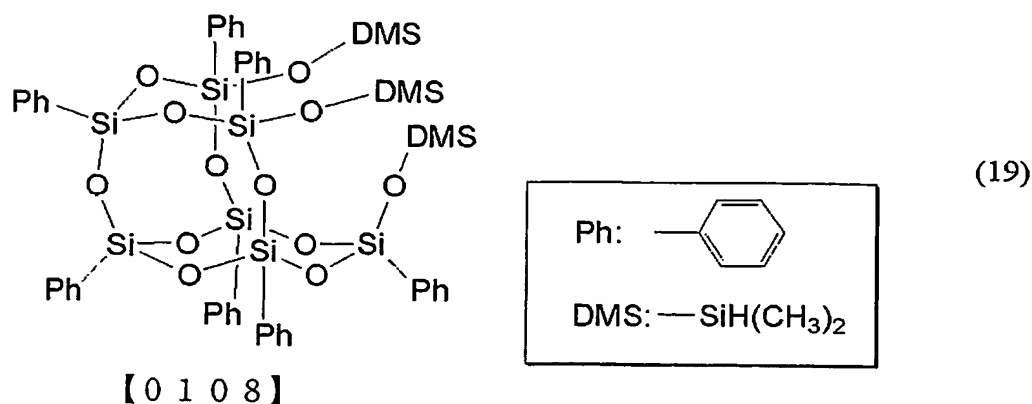


実施例 3

<ヒドロシル基含有有機ケイ素化合物（化合物D）の合成>

滴下漏斗、温度計を取り付けた内容積50ミリリットルの3つ口フラスコに、攪拌子、実施例1で得られた化合物B（15.0g）、テトラヒドロフラン（85g）仕込み乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターラーで攪拌しながら内容物が40℃を越えないように滴下漏斗からジメチルクロロシラン（12.8g）を約10分間で滴下した。滴下終了後室温で3時間攪拌を継続し反応を完結させた。次いで、純水30gを内容物が40℃を越えないように投入し、塩化ナトリウム、未反応のジメチルクロロシランを加水分解した。このようにして得られた反応混合物は分液漏斗に移し有機相と水相を分離、得られた有機相を飽和食塩

水により洗浄液が中性になるまで水洗を繰り返した。得られた有機相は無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮して13.9gの白色固体を得た。得られた白色固体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC)、 ^1H -NMR、 ^{29}Si -NMR、IR分析により構造解析を行った。その結果、GPCチャートから白色固体は単分散性を示し、その分子量はポリスチレン換算で重量平均分子量1000であることが確認された。 ^1H -NMRチャートから、フェニル基とメチル基が15:6の積分比で、ヒドロシリル基とメチル基が1:6の積分比で存在することが確認された。 ^{29}Si -NMRチャートから、フェニル基を有したT構造に由来するピークが -77.3 , -77.6 , -78.2 ppmに1:3:3の積分比で3種類、ジメチルシリル基に由来するピークが -2.8 ppmに1本の計4本存在することが確認された。さらにKBr錠剤法により測定したIRスペクトルから、得られた白色固体のスペクトルは、 1430 , 1590 cm^{-1} にSi-Phの変角振動、 $1960 \sim 1760\text{ cm}^{-1}$ に置換ベンゼン環の倍振動、 2139 cm^{-1} にSi-Hの伸縮振動の振動にそれぞれ帰属される吸収が確認された。これらの結果は、ジメチルシリル基で置換した化合物 (化合物D) が式 (19) で表される構造を有していることが分かった。



実施例 4

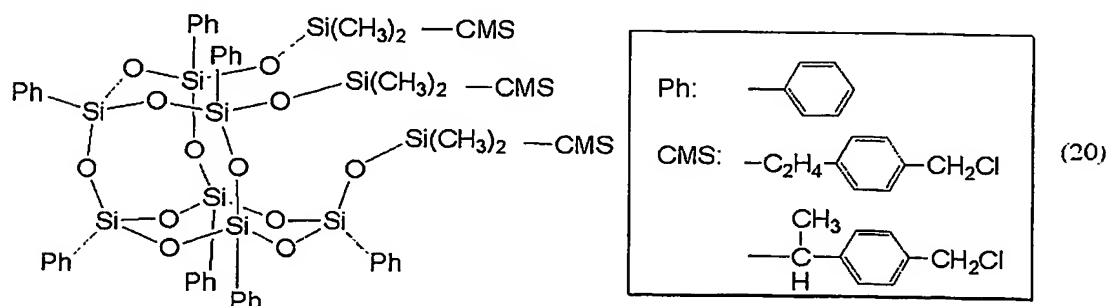
<クロロメチルフェニルエチル基含有有機ケイ素化合物 (化合物E) の合成>

攪拌器、環流冷却器、温度計および滴下ロートを備えた100ml-ガラスフラスコに、化合物 (D) (1.0g、Si-Hとして、 2.7×10^{-3} モル)

、クロロメチルスチレン (0.5 g、 3.3×10^{-3} モル)、4-tert-ブチルピロカテコール (2.0 mg)、およびトルエン (1.6 g) を仕込んだ。窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら、オイルバスにて 60°C まで昇温した。その後、白金触媒 (カルステッド触媒: 白金・ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体・キシレン溶液、Pt 含有率: 3 重量%、 $8.7 \mu\text{L}$) をシリンジにて導入し、ヒドロシリル化反応を行った。IR を用いて反応追跡を行った結果、4 時間経過後、Si-H に基づく吸収 ($\nu = 2270 \text{ cm}^{-1}$) の消失を確認し、反応終点とした。500 ml-ガラスビーカーにメタノール 300 g を入れ、攪拌しながら前記反応液を徐々に滴下した後、冷凍庫内 (-35°C) で一晩静置した。その後、デカンテーションによる溶媒除去を行った後、さらにメタノール洗浄を 2 回行った。沈殿物を回収した後、テトラヒドロフランに再溶解させ、加圧濾過を行った後、ロータリーエバポレータにて溶媒除去を行ない、半透明な粘ちょう性液体 1.0 g を得た (収率: 73%)。得られた粘ちょう性液体をカラムクロマトグラフ法にて精製・分離し、目的物を得た。下記に示す IR および NMR の結果から、この化合物が式 (20) で示されるクロロメチルフェニルエチル基含有有機ケイ素化合物 (化合物 E) であることが確認された。

IR: $\nu = 1267, 710 \text{ (C-Cl)}, 1170\text{--}1000 \text{ (Si-O-Si)} \text{ cm}^{-1}$

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , CDCl_3 標準: $\delta = 7.3 \text{ ppm}$): $\delta = 6.8\text{--}7.8 \text{ (-C}_6\text{H}_4\text{-)}$, $6.8\text{--}7.8 \text{ (Si-[C}_6\text{H}_5\text{])}$, $4.4\text{--}4.7 \text{ (-C}_6\text{H}_4\text{-[CH}_2\text{]-Cl)}$, $2.6\text{--}2.7 \text{ (-Si-CH}_2\text{-[CH}_2\text{]-C}_6\text{H}_4\text{-)}$, $2.2\text{--}2.4 \text{ (-Si-[CH]-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-)}$, $1.3\text{--}1.5 \text{ (-Si-CH-[CH}_3\text{]-C}_6\text{H}_4\text{-)}$, $0.8\text{--}1.1 \text{ (-Si-[CH}_2\text{]-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-)}$, $0.0\text{--}0.4 \text{ ((-Si-[CH}_3\text{])}_2\text{-)}$ ppm



【0109】

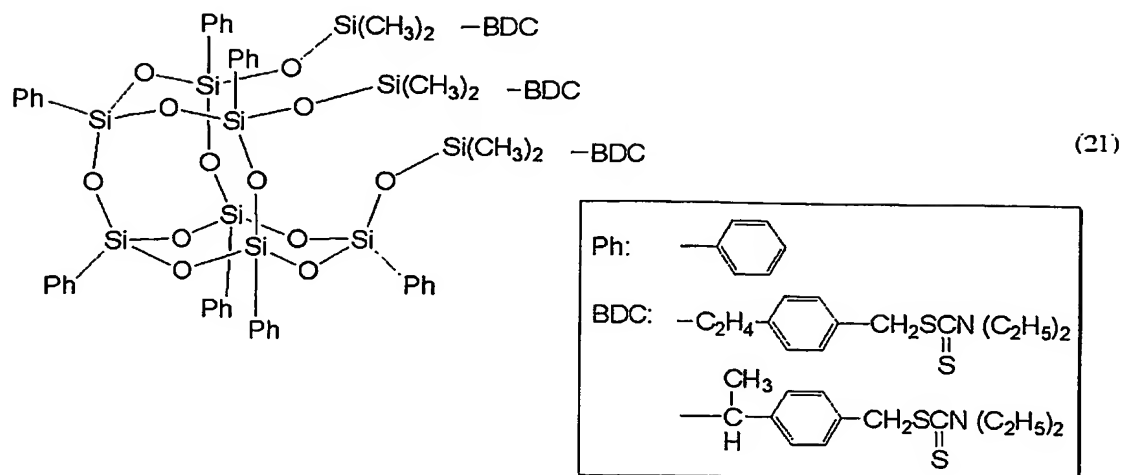
実施例 5

＜ジチオカルバモイル基含有有機ケイ素化合物（化合物 F）の合成＞

攪拌機、サンプル採取管および温度計を備えた 100 ml ガラスフラスコに、乾燥窒素ガス雰囲気下で、実施例 4 で得られた化合物（E）（0.71 g、クロロメチルフェネチル基として、 1.35×10^{-3} モル）、N, N-ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム・3水和物（0.37 g、 1.62×10^{-3} モル）、およびテトラヒドロフラン（30 ml）を仕込み、攪拌しながら反応させた。反応は発熱を伴って進行し、塩化ナトリウムが沈殿した。IR を用いて反応追跡を行った結果、5 時間経過後にクロロメチル基に基づく吸収（ $\nu = 710$ ($\text{CH}_2\text{-Cl}$) cm^{-1} ）の消失を確認した。反応終了後、反応液に過剰量の水を投入し、有機層をジエチルエーテルにて抽出した。その後、有機層を分離・回収し、ロータリーエバポレータにて溶媒除去を行った。得られた回収物をテトラヒドロフランに再溶解させ、加圧濾過を行った後、ロータリーエバポレータにて溶媒除去を行い、淡黄色の粘ちょう性液体 0.75 g を得た（収率：87%）。この粘ちょう性液体をカラムクロマトグラフ法にて精製した。反応前後の GPC 測定の結果、化合物 E に基づく GPC ピークは明らかに高分子量側へシフトした。また、反応前後において GPC ピークは何れも単一ピークを示し、分子量分布になんら変化は見られなかった。下記に示す IR および NMR の結果から、この化合物が式（21）で示されるクロロメチルフェニルエチル基含有有機ケイ素化合物（化合物 E）であることが確認された。

IR: $\nu = 920$ (C-S), 1210 (C-S), 1300 ([C-N]-C=S), 1485 ([N-C]=S) cm^{-1}

^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 7.0 \sim 7.4$ ($-\text{C}_6\text{H}_4-$), $7.0 \sim 7.4$ ($\text{Si}-[\text{C}_6\text{H}_5]$), $4.4 \sim 4.6$ ($-\text{C}_6\text{H}_4-[\text{CH}_2]-\text{S}-$), $4.0 \sim 4.2$, $3.6 \sim 3.8$ ($-\text{N}([\text{CH}_2]\text{CH}_3)_2$), $2.5 \sim 2.7$ ($-\text{Si}-\text{CH}_2-[\text{CH}_2]-\text{C}_6\text{H}_4-$), $2.2 \sim 2.4$ ($-\text{Si}-[\text{CH}]-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-$), $1.3 \sim 1.4$ ($-\text{Si}-\text{CH}-[\text{CH}_3]-\text{C}_6\text{H}_4-$), $1.2 \sim 1.3$ ($-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2[\text{CH}_3])_2$), $0.8 \sim 1.1$ ($-\text{Si}-[\text{CH}_2]-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$), $0.0 \sim 0.3$ ($(-\text{Si}-[\text{CH}_3])_2-$) ppm



【0110】

実施例 6

＜重合用溶液（A）の調製＞

紫外線がカットされたドラフト内において、攪拌機が装着された200ml—シュレンク管に、乾燥窒素ガス雰囲気下、実施例5で得られた化合物F（0.17g）、メタクリル酸メチル（6.4ml）、蒸留トルエン（13.9ml）、デカン（1.1ml）を入れ、室温中で充分攪拌して、重合用溶液（A）を調製した。

＜重合＞

乾燥窒素ガス雰囲気下、ガラス製シリンジを用い、重合用溶液（A）（3ml）を採取し、4ml—ガラスアンプルに導入した後、拡散ポンプが装着された高真空装置にて凍結真空脱気（圧力： 1×10^{-2} Pa）を行って、真空のままハンドバーナーにて封管した。封管されたアンプルを回転式光重合装置（理工科学産業社製、400W 超高压水銀灯：UVL-400HA）にセットし、光重合を行って、淡黄色の粘ちような重合体溶液を得た。このときの重合条件は、光源距離：150mm、紫外線照度（波長：365nm）：4.7mW/cm²、回転速度：10rpm、重合時間：10分であった。この重合体溶液について、ヘキサン（100ml）を用いて再沈殿精製を行った後、沈殿物を吸引濾過にて回収した。沈殿物を減圧乾燥器にて80℃で3時間乾燥して、0.063gの重合物（a）を得た。回収した重合物のGPC測定を行った結果は、表5に示す通りであった。なお、測定条件は下記の通りである。

装置：日本分光株式会社製、JASCO GULLIVER 1500（インテリジェント示差屈折率計 RI-1530）

溶剤：テトラヒドロフラン

流速：1 ml/min

カラム温度：40℃

使用カラム：昭和電工株式会社製、Shodex KF-G（GUARDCOLUMN）+Shodex KF-804 L（排除限界分子量（ポリスチレン）：400000）×2本

校正曲線用標準試料：ポリ（メチル メタクリレート）；Shodex STANDARD M-75

<熱分析>

重合物（a）のガラス転移温度および熱分解温度を求め、結果を表5に示した。測定条件は以下の通りある。

ガラス転移温度：パーキンエルマー社製示差走査型熱量計 DSC 7 を用いた。昇温速度 10℃/min、測定温度範囲 10～180℃

熱分解温度：パーキンエルマー社製熱重量測定装置 TGA 7 を用いた。昇温速度 20℃/min、測定温度範囲 50～800℃

【0111】

実施例 7

<重合>

重合時間を 20 分に替えた以外は、実施例 6 と同様にして光重合を行い、0.102 g の重合物（b）を得た。回収した重合物の GPC 測定を行った結果は、表 5 に示す通りであった。

<グラフト鎖の分子量測定>

フッ化水素酸（0.17 ml）とアセトニトリル（0.83 ml）の混合溶液を調製した。この混合溶液に重合物（b）（15 mg）を溶解させ、室温下で 48 時間攪拌した。その後、減圧乾燥器にて 80℃で 3 時間乾燥して、重合物を回収した。回収した重合物の GPC 測定を行った結果は下記に示す通りであった。
数平均分子量（M_n）：4000、重量平均分子量（M_w）：7000、分散度（M_w/M_n）：2.9

<熱分析>

重合物 (a) の場合と同様にして、重合物 (b) の熱分析を行った。示差走査型熱量計によるガラス転移温度、および熱重量測定による熱分解温度は表 5 に示す通りであった。

【0112】

実施例 8

<重合>

重合時間を 30 分に替えた以外は、実施例 6 と同様にして光重合を行い、0.129 g の重合物 (c) を得た。

<熱分析>

重合物 (a) の場合と同様にして、重合物 (c) の熱分析を行った。示差走査型熱量計によるガラス転移温度、および熱重量測定による熱分解温度は表 5 に示す通りであった。

【0113】

実施例 9

<重合>

重合時間を 60 分に替えた以外は、実施例 6 と同様にして光重合を行い、0.181 g の重合物 (d) を得た。

<グラフト鎖の分子量測定>

重合物 (b) の場合と同様にして、重合物 (d) のグラフト鎖の分子量を測定した結果は、下記に示す通りであった。

数平均分子量 (M_n) : 6000、重量平均分子量 (M_w) : 12000、分散度 (M_w/M_n) : 2.1

<熱分析>

重合物 (a) の場合と同様にして、重合物 (d) の熱分析を行った。示差走査型熱量計によるガラス転移温度、および熱重量測定による熱分解温度は表 5 に示す通りであった。

【0114】

実施例 10

<重合>

重合時間を 120 分に替えた以外は、実施例 6 と同様にして光重合を行い、0.255 g の重合物 (e) を得た。

<熱分析>

重合物 (a) の場合と同様にして、重合物 (e) の熱分析を行った。示差走査型熱量計によるガラス転移温度、および熱重量測定による熱分解温度は表 5 に示す通りであった。

【0115】

実施例 11

<重合>

重合時間を 193 分に替えた以外は、実施例 6 と同様にして光重合を行い、0.307 g の重合物 (f) を得た。

<グラフト鎖の分子量測定>

重合物 (b) の場合と同様にして、重合物 (f) のグラフト鎖の分子量を測定した結果は、下記に示す通りであった。

数平均分子量 (M_n) : 9000、重量平均分子量 (M_w) : 21000、分散度 (M_w/M_n) : 2.8

<熱分析>

重合物 (a) の場合と同様にして、重合物 (f) の熱分析を行った。示差走査型熱量計によるガラス転移温度、および熱重量測定による熱分解温度は表 5 に示す通りであった。

【0116】

実施例 12

<重合>

重合時間を 240 分に替えた以外は、実施例 6 と同様にして光重合を行い、0.491 g の重合物 (g) を得た。

<熱分析>

重合物 (a) の場合と同様にして、重合物 (g) の熱分析を行った。示差走査型熱量計によるガラス転移温度、および熱重量測定による熱分解温度は表 5 に示す通りであった。

<表 5>

実施例	重合物	数平均分子量 (M _n)	重量平均分子量 (M _w)	分散度 (M _w / M _n)	T _g (°C)	T _d (°C)
6	(a)	8 5 0 0	1 2 0 0 0	1. 4	9 4	2 8 6
7	(b)	1 2 0 0 0	1 7 0 0 0	1. 4	9 1	2 8 9
8	(c)	1 5 0 0 0	2 2 0 0 0	1. 5	9 3	2 8 9
9	(d)	2 0 0 0 0	3 1 0 0 0	1. 6	1 0 0	2 8 9
10	(e)	2 2 0 0 0	3 9 0 0 0	1. 8	1 1 1	2 9 0
11	(f)	2 6 0 0 0	4 6 0 0 0	1. 8	1 0 9	2 9 7
12	(g)	2 5 0 0 0	4 7 0 0 0	1. 9	1 0 8	2 9 9

表 5 における記号の意味は、下記の通りである。

T_g : ガラス転移温度

T_d : 熱分解温度

【0117】

【発明の効果】

本発明が提供するケイ素化合物は、単量体に対し、重合開始機能を有するシルセスキオキサン誘導体であり、従来のシルセスキオキサンとは全く異なる特性を発現することが期待される。例えば、アクリル系単量体を共存させることにより重合を開始させて、本発明のシルセスキオキサンを起点にしてアクリル系重合体を形成させることが可能である。このようにして得られた末端にシルセスキオキサン構造を有する重合体については、そのシルセスキオキサン構造の有機基同士の相互作用を積極的に利用することも可能である。これにより構造の明確な有機-無機複合材料が得られるだけでなく、この重合体の分子集合体としての構造を制御することも可能である。そして、本発明のケイ素化合物は、重合開始剤としての機能以外の特性をも更に有する。そして、本発明のケイ素化合物は、重合開始剤としての機能以外の特性をも更に有する。例えば、ハロゲン化アルキルフェニルを有するシルセスキオキサン誘導体は、各種官能基の導入が容易な中間原料として活用することができる。ジチオカルバメート基を有するシルセスキオキサ

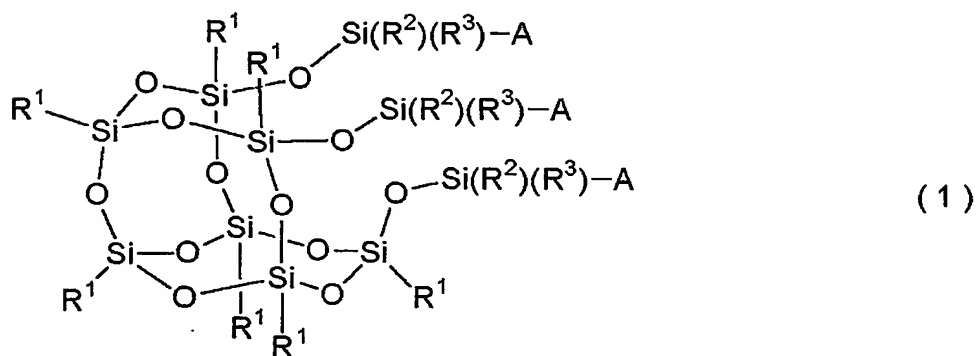
ン誘導体は、その耐放射線性、除草効果等の薬理活性、錯体形成能、親水性などをそれぞれ活用する分野でも使用することができる。従って、本発明は、シルセスキオキサンの諸特性や用途に多様性をもたらすものと期待される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 かご型のシルセスキオキサン誘導体を用いた従来の有機-無機複合材料は、かならずしも構造制御された重合体を含んでいない。複合体の分子集合体としての構造も制御されているとは言えない。本発明の目的は、重合性単量体に対して重合開始能を有することを特徴とする新規なケイ素化合物を提供することによって、上記の問題点を解決することである。

【解決手段】 式(1)で示されるケイ素化合物。式(1)において、 R^1 はそれぞれ独立して水素、アルキル、アリールまたはアリールアルキルであり、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立してアルキル、フェニルまたはシクロヘキシルである。 A は単量体に対する重合開始能を有する基であり、その好ましい例はハロゲン化アルキルフェニル基およびジチオカルバメート基である。



【選択図】 なし

特願 2002-270429

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002071]

1. 変更年月日

1990年 8月23日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

氏 名

チッソ株式会社